

Resumen:

La necesidad creciente de caracterizar las propiedades mecánicas a la escala nanométrica ha favorecido el desarrollo del ensayo de nanoindentación instrumentada. En los ensayos de nanoindentación, se mide de manera continua la carga aplicada y la profundidad de penetración del indentador en el material, durante un ciclo de carga y descarga. El análisis de las curvas de descarga permite determinar la área de contacto entre el indentador y el material ensayado y obtener propiedades mecánicas del material, especialmente dureza y módulo elástico.

En algunos materiales aparece el efecto de tamaño (nonindentation size effect: NSE), que consiste en la disminución de la dureza con el aumento de la profundidad de penetración, o alternatively, un aumento de la dureza para profundidades pequeñas. Según Gao y Nix, este fenómeno se debe a la presencia de dislocaciones almacenadas estadísticamente (creadas por una deformación homogénea) y a la creación de dislocaciones geoméricamente necesarias (relacionadas con la curvatura de la red cristalina o con los gradientes de deformación). El presente estudio consiste en estudiar el efecto de tamaño en un amplio rango de materiales representativos (monocristales metálicos y cerámicos, policristales metálicos y cerámicos y silicio) e identificar los posibles mecanismos responsables de este efecto.

Para ello se calibra de manera sistemática el instrumento de medida, con el fin de evaluar correctamente la forma del indentador y, por tanto, el área de contacto. Mediante la adquisición de la rigidez de contacto de manera continua es posible adquirir la evolución de la medida de la dureza en función de la profundidad de penetración, así como el módulo de Young.

Estos ensayos han permitido evidenciar el NSE en el caso de los monocristales cerámicos y metálicos, y para los policristales metálicos. El modelo desarrollado por Gao y Nix permite caracterizar bien la dependencia de la dureza con la profundidad de penetración para metales y monocristales cerámicos. Sin embargo, al ensayar policristales cerámicos, se observa también una bajada del módulo elástico, provocada por una disminución de la rigidez de la muestra. En este caso las hipótesis de Gao y Nix no son aplicables. La microestructura particular de las cerámicas policristalinas puede indicar que la presencia de defectos estructurales (microgrietas) es responsable de la pérdida de elasticidad durante la indentación, lo que podría ser confirmado realizando un estudio de la sección transversal de la muestra indentada.



Índice:

RESUMEN:	1
ÍNDICE:	2
INTRODUCCIÓN:	5
1. OBJETIVOS DEL PROYECTO:	7
2. MARCO TEÓRICO:	8
2.1 La nanoindentación:	8
2.1.1. Generalidades sobre la indentación:	8
2.1.2. Nanoindentación y indentación instrumentada:	10
2.1.3. Errores de medida	16
2.2. Modelo para caracterizar el efecto de tamaño	19
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES:	25
3.1. Los materiales estudiados:	25
3.2. Preparación de las muestras:	26
3.2.1. Encastadora:	26
3.2.2 Pulido:	27
3.2.3. Ataque químico:	28
3.3. Dispositivo experimental:	29
3.3.1. Descripción del montaje utilizado:	29
3.3.2. Calibración de la máquina:	35
3.3.3. Los ensayos realizados:	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:	37
4.1. Nanoindentation size effect:	37
4.2. Efecto de tamaño normalizado:	39
4.3. Evolución conjunta de la dureza y del modulo elástico:	44
4.4. Influencia de la microestructura:	48
4.5 Observación de las huellas de indentación:	50
CONCLUSIONES:	53
COSTES:	55
IMPACTO MEDIOAMBIENTAL:	56
AGRADECIMIENTOS:	57



BIBLIOGRAFÍA

59



Introducción:

Un amplio sector de la industria moderna utiliza estructuras o dispositivos que cada vez son más rápidos, pequeños y densos. Un control preciso permite hoy en día obtener estructuras más lisas o capas finas muy precisas, además los dispositivos integran a veces un sistema mecánico con propiedades eléctricas o magnéticas. La electrónica, la optoelectrónica, los sistemas micro electromecánicos (MEMS), magnéticos, los equipos médicos y mucho otros son ejemplos de aplicación de estas nuevas tecnologías.

Hace solo algunos años, sólo los enormes fabricantes de chips electrónicos como IBM o Intel utilizaban componentes (wafers) del orden de 0.5 μm . Ahora, los mas pequeños fabricantes trabajan con dimensiones del orden de 0.25 μm . El “diseño” 0.18 μm ya esta disponible en el mercado y el 0.13 μm saldrá al mercado en breve. Estos desarrollos tecnológicos son fuerza motriz para el desarrollo de la nueva generación de técnicas litográficas: “Scattering with angular limitation projection electron-beam lithography” (SCALPEL) y “extreme ultraviolet photolithography” (EUV). Con estos cambios nace la necesidad urgente controlar la calidad de los “wafers” producidos y las máquinas o herramientas utilizadas para producirlos. La próxima generación de litografía necesita el uso de metrología de superficie de pequeñas dimensiones, más rápida y más precisa que nunca.

Debido a que en la industria se utilizan operaciones con dimensiones submicrométricas o nanométricas es importante caracterizar y modelizar los comportamientos a la escala submicrométrica o nanométrica. La necesidad de medir y caracterizar las propiedades mecánicas ha favorecido el desarrollo de instrumentos de nanoindentación instrumentados capaces de caracterizar las propiedades mecánicas de las superficies de capas finas, cables microscópicos o materiales masivos. Los parámetros mas habituales de medir son la dureza (deformación plástica) y el modulo elástico.

Sin embargo, el ensayo de nanoindentación necesita tomar algunas precauciones. Con escalas tan pequeñas ocurren efectos que impiden explotar los resultados directamente. En este proyecto se trata de uno de esos, el efecto de tamaño (Nanoindentation size effect). El efecto de tamaño corresponde a la bajada de dureza a medida que aumenta la profundidad de penetración, o, alternativamente, una incoherencia de la dureza para profundidades pequeñas. Pethica (1983) es el primero que propone una explicación de este fenómeno. Para el, la bajada de dureza se explica por la formación repentina de dislocaciones. Para Gao y Nix (1996), que han trabajado sobre el efecto de tamaño en los materiales



cristalinos, este fenómeno resultaría de la combinación entre las dislocaciones preexistentes y las dislocaciones que se forman in situ durante los ensayos de indentación.



1. Objetivos del proyecto:

Nuestro trabajo consistirá en ensayar un amplio rango de materiales diferentes con los objetivos siguientes:

- Tener una buena calibración de la maquina para cada ensayo.
- Evidenciar el efecto de tamaño (NSE).
- Mostrar la importancia del NSE según el tipo de material ensayado.
- Relacionar el NSE con la microestructura.
- Identificar los posibles mecanismos responsables del NSE.



2. Marco teórico:

A continuación se presentaran los diferentes ensayos de dureza existentes y particularmente el ensayo de nanodureza. Se desarrollaran las diferentes teorías relacionadas con la nanoindentación (contacto Hertziano, estudio de la curva de descarga, calibración...).

2.1 La nanoindentación:

2.1.1. Generalidades sobre la indentación:

El ensayo de indentación figura entre los ensayos mecánicos los más sencillos de realizar. Consiste en clavar un objeto de gran dureza contra la superficie de un material con el fin de caracterizar la resistencia que se opone a la penetración del punzón. Esta resistencia se puede cuantificar mediante la dureza H relacionada con la presión media de contacto. Sin embargo, es una propiedad mecánica bastante compleja de determinar porque depende a la vez del límite de elasticidad y de la capacidad de endurecimiento por deformación del material estudiado. Por otra parte, la medida obtenida depende de la forma del indentador utilizado. Este puede ser esférico, cónico (Rockwell) o piramidal de base cuadrada (Vickers), romboédrica (Knoop) o triangular (Berkovich).

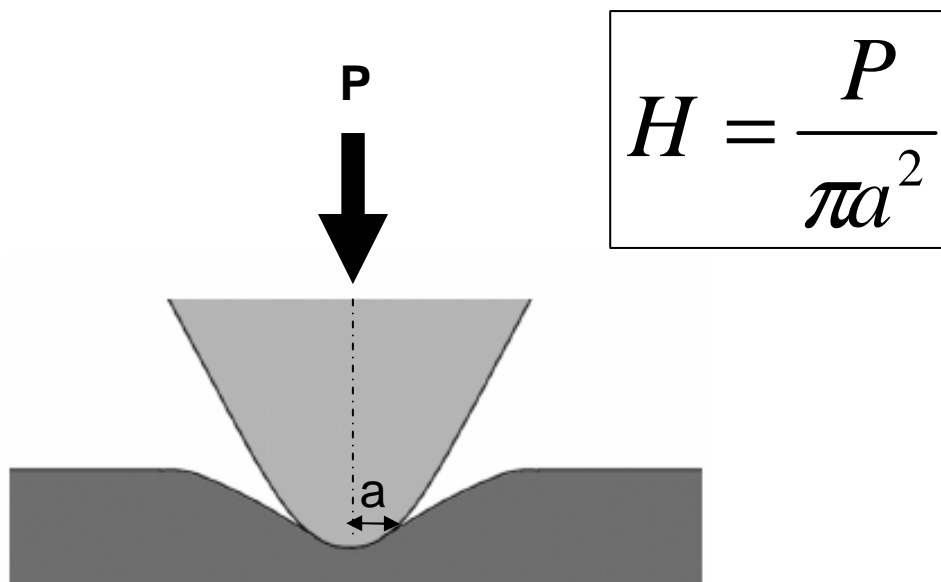


Figura2.1: Ilustración de la dureza Meyers.



Durante una indentación esférica, la presión de contacto varía con la dimensión de la huella. Para esta indentación, Brinell (1920) propone calcular una dureza deducida de la presión media de contacto relacionada con la superficie curvilínea, de manera a obtener una dureza casi independiente de la carga aplicada. No obstante, los indentadores puntiagudos (cónicos o piramidales) presentan la ventaja de dejar una huella, cuya forma no depende de la carga aplicada. Con indentadores cónicos o piramidales se verifica el principio de similitud geométrica, por este motivo se debe utilizar la dureza Meyers, la cual es relativa a la presión de contacto reducida a la superficie proyectada de la huella (Ver figura 2.1).

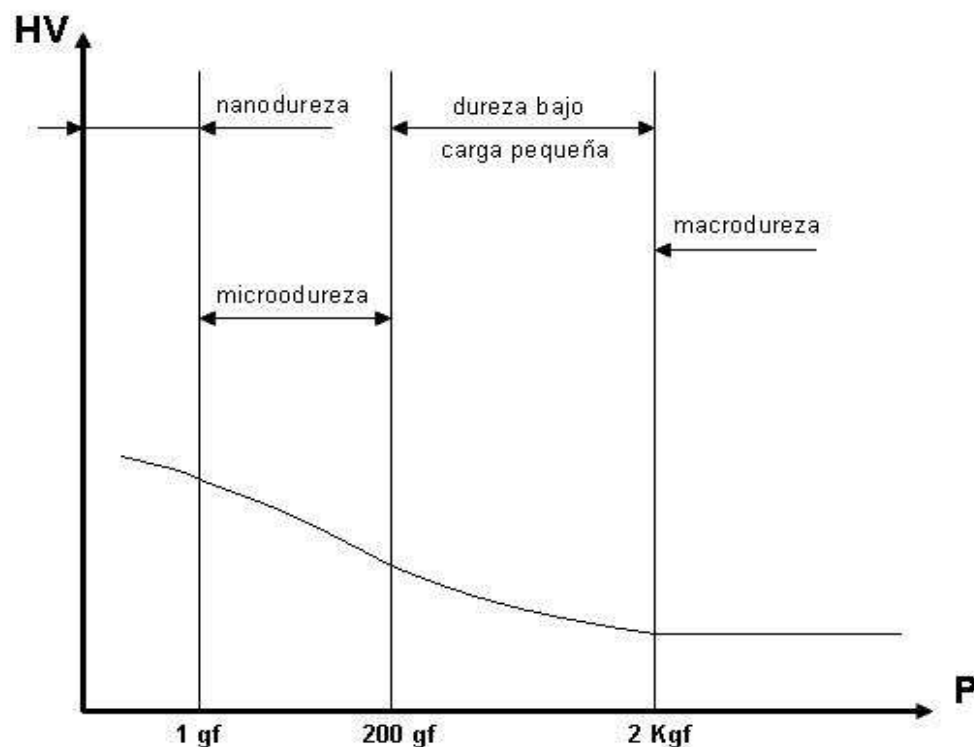


Figura 2.2: Representación de los diferentes campos de cargas relacionados con los ensayos de dureza (Bucle 1965).

Se pueden distinguir cuatro campos de carga para los ensayos de dureza (ver figura 2.2). En los ensayos de dureza convencionales, la dureza está determinada por la observación de la huella. En el caso de un ensayo de indentación Vickers, por ejemplo, se mide la longitud de las diagonales de la huella, con las cuales se puede llegar a la superficie de contacto, y finalmente calcular la dureza. De esta manera se miden solo dos



parámetros: la fuerza máxima aplicada y la dimensión de la huella residual o, de manera indirecta, la trayectoria del punzón (dureza Rockwell), que permite sacar el área de contacto conociendo la forma del indentador.

Estos ensayos de dureza son difíciles de interpretar, debido a que no permiten tener en cuenta una relajación eventual de la huella. Asimismo, si es la trayectoria del punzón la que se mide (ensayos Rockwell), resulta imposible diferenciar la deformación bajo la zona de contacto de la deformación plástica a granda escala en los alrededores de la huella. Además, para pequeñas profundidades de penetración, las huellas residuales tienen dimensiones que impiden una medida simple y directa. A la vez, los ensayos de dureza convencionales se adaptan mal para la caracterización de capas finas, estos primeros presentan errores mayores en el caso de las cerámicas (las cuales presentan una elevada elasticidad responsable de la evolución de la superficie de contacto durante la descarga), debidos al pequeño tamaño de la huella.

2.1.2. Nanoindentación y indentación instrumentada:

2.1.2.1. Principio e interés:

En los ensayos de dureza instrumentados, se mide de manera continua la carga aplicada y la profundidad de penetración del indentador en el material, durante todo un ciclo de carga y descarga. Estos ensayos se llaman ensayos de nanoindentación en el caso de cargas muy bajas. A partir de estas curvas se puede determinar la superficie de contacto proyectada bajo carga máxima, y por tanto, la dureza como en el caso de ensayos convencionales. Pero la información, sobretudo la rigidez, grabada de manera continua durante todo el ensayo, permite a la vez, conociendo la superficie de contacto, obtener el modulo de elasticidad del material (módulo de Young) y su comportamiento dinámico. La figura 2.3 muestra una curva característica obtenida por un ciclo de carga-descarga. Toda la dificultad de interpretación de estas curvas viene de la determinación (a partir de la profundidad de penetración) de la superficie de contacto bajo carga máxima.

La carga corresponde a una deformación elasto-plástica y se caracteriza por las propiedades elasto-plásticas del material. Al revés, la descarga representa generalmente un comportamiento elástico puro.



h_r : Profundidad de la huella residual

h_p : Intersección de la pendiente a carga máxima con el eje de abscisas

h_c : Profundidad de indentación real sobre carga máxima

h_t : Profundidad de penetración total del punzón

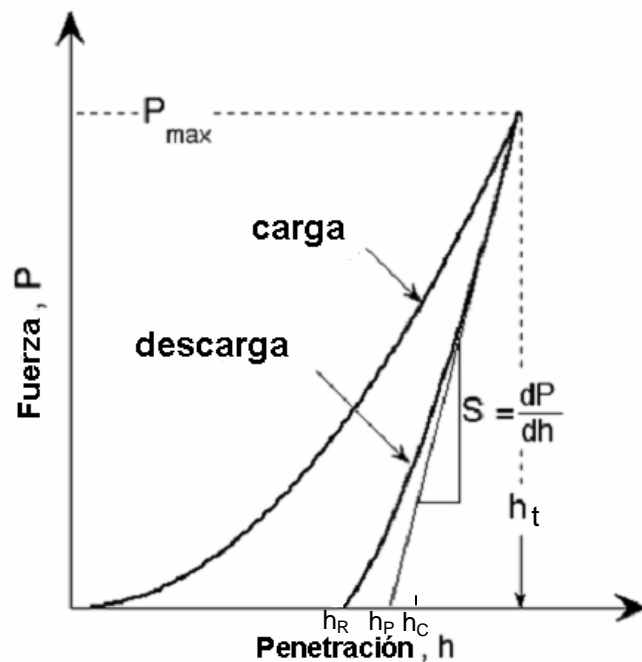


Figura 2.3: Ciclo típico de indentación carga-descarga.

Se pueden obtener dos valores directamente de estas curvas: la penetración bajo carga máxima (h_t) y la penetración final (h_r) medida cuando el indentador deja de estar en contacto con el material. Este último valor corresponde a la profundidad de la huella residual, el cual equivale a la deformación plástica del material después del ciclo de carga-descarga. Sin embargo, la curva de descarga no sigue una ley lineal, lo que prueba que durante la retirada del indentador, la relajación elástica conduce a una variación de la forma de la huella y a la vez de la superficie de contacto. La profundidad h_r nos permite obtener una superficie de contacto inferior a la penetración máxima. En la figura 2.3 se traza la tangente a la curva en el punto del inicio de descarga. Corresponde a la curva de descarga que se obtendría si el indentador estuviera un punzón plano de superficie igual a la superficie entre el indentador real y el material al principio de la descarga. La intersección entre la tangente y el eje de abscisa h_p estuviera en este caso la profundidad de la huella residual.

Conociendo la forma del indentador, el problema se puede resumir en la determinación de la profundidad de penetración real h_c , correspondiente a la profundidad



entre la punta del indentador y la curva límite de contacto bajo carga máxima (ver figura 2.4).

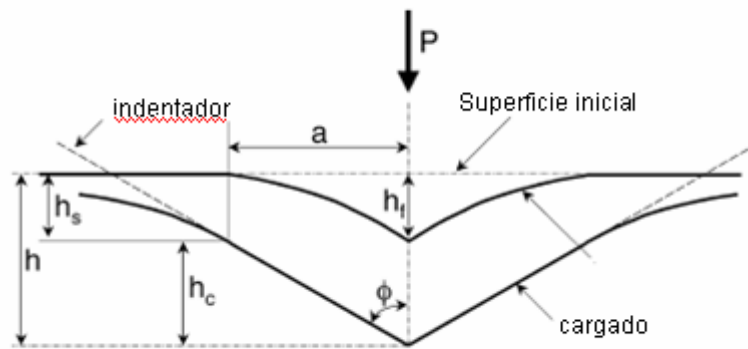


Figura 2.4: Profundidad real de indentación h_c y efecto de la relajación elástica sobre la forma de la huella después de la retirada del indentador.

Se tiene que notificar también que la formación de apilamientos en los alrededores de la huella o la presencia de un defecto de la punta del indentador puede complicar la determinación de h_c .

2.1.2.2. Análisis de las curvas de descarga:

El análisis de las curvas de descarga de nanoindentación tiene que permitir determinar la profundidad de penetración real h_c para luego obtener el área de contacto proyectado entre el material y el indentador. A continuación se tratara de los métodos mas utilizados.

El enfoque mas usual es el de Doerner y Nix (1986), que utiliza las hipótesis de Loubet (1984), es decir que la curva de descarga se puede asimilar a su tangente al punto de carga máxima. Esta hipótesis viene a ser lo mismo que considerar que la descarga es la de un indentador plano de eje-simétrico de misma superficie que la superficie de contacto al principio de la descarga. Se justifica por el hecho de que, para la mayoría de los metales, las curvas de descarga experimentales se acercan efectivamente de una recta. Entonces, la penetración real h_c se determina fácilmente tomando la intersección de la tangente con el eje de abscisa, lo que viene a ser lo mismo que hacer la aproximación $h_c = h_p$ (ver figura 2.3). Este método permite entonces de corregir la deformación elástica fuera de la zona de



contacto h_c , pero no tiene en cuenta ni la relajación de la huella (y la variación de superficie de contacto asociada), ni el defecto de punta, ni la formación eventual de un apilamiento o de un hundimiento.

Entonces la aproximación de una descarga lineal se revela a menudo insuficiente para obtener una buena caracterización de la dureza, y resuelta necesario seguir la evolución real de la superficie de contacto durante la retirada del indentador. Sin embargo, la descarga corresponde generalmente bien a un comportamiento elástico puro, como se puede mostrar a través ciclos sucesivos de indentación sobre la misma huella. El análisis de esta curva de descarga consiste entonces al estudio de la deformación elástica de la superficie de perfil arbitrario que resuelta de una indentación. Bolshakov et al. (1995) han mostrado que este problema es equivalente a lo de la indentación de una superficie plana con un punzón de perfil modificado. Así se conserva la distribución de los esfuerzos.

Oliver y Pharr (1992) proponen de aproximar la forma del indentador Berkovich por un paraboloide de revolución. La penetración real es entonces:

$$h_c = h_t - 0,75 \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{donde } S = \frac{\partial P}{\partial h} \text{ es la rigidez del contacto.}$$

Más generalmente, proponen:

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S}$$

con: $\varepsilon = 1$ para un indentador plano.

$\varepsilon = 0,75$ para un indentador esférico o de forma parabólico.

$\varepsilon = 0,72$ para un punzón perfectamente cónico

Woirgard y Dargenton (1997) proponen una aproximación diferente que permite tener en cuenta la evolución real del área de contacto durante la descarga. Se puede así describir en cada momento el perfil del indentador equivalente como una función (Sneddon, 1965):

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n a^n x^n \quad \text{donde } x = \frac{\rho}{a} \quad 0 \leq x \leq 1$$

donde a es el rayo de contacto entre el indentador y el material.



Las ecuaciones de Seggedin (1957) dan entonces la penetración para un indentador:

$$h = \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)} c_n a^n$$

Y la fuerza:

$$P = 2Ea\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+1} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)} c_n a^n$$

La fuerza P aparece aquí como una función implícita $P(h)$ de la penetración real del indentador.

Al derivar con respecto a h la función $P(h)$ obtenida experimentalmente con la curva de descarga, se puede aproximar la función $h\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)$ por un polinomio :

$$h - h_r = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)^n$$

Así, utilizando la relación demostrada por Sneddon (1965):

$$\frac{\partial P}{\partial h} = 2E_r a \quad (1)$$

donde $\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$ es el modulo de Young reducido, con E y ν respectivamente el modulo de Young y el coeficiente de Poisson del material indentado, y E_i y ν_i el modulo de Young y el coeficiente de Poisson del indentador, obtenemos :



$$h_c = h_r + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + 1\right)} \quad (2)$$

La profundidad de penetración real se puede obtener con la curva de descarga sola, es decir desde los coeficientes α_n obtenidos experimentalmente al aproximar la función $h\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)$ por una función polinomio.

Por otra parte, los datos de esos coeficientes experimentales permite obtener la forma del punzón equivalente, calculando los coeficientes c_n :

$$c_n = \frac{2^n E_r^2 \alpha_n \Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2}n + 1\right)}$$

Sin embargo, la utilización de este método presenta dificultades para la determinación experimental de la derivada $h\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)$. Esta operación conduce a menudo, a una pérdida de precisión importante. Una solución intermedia consiste en aproximar directamente la curva de descarga por una función potencia (Woigard 1998):

$$F = k(h - h_r)^m \quad 1 < m < 2 \quad (3)$$

La función que describe el perfil del indentador equivalente se reduce entonces a un solo término con una exponente n no entero:

$$f(x) = c_n a^n \quad \text{con} \quad n = \frac{1}{m-1}$$

La fórmula encontrada precedentemente para la profundidad de penetración real se vuelve en:

$$h_c = h_r + \gamma(h_t - h_r) \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + 1\right)}$$



Se encuentra así la relación de Oliver y Pharr (1992):

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{con} \quad \varepsilon = m(1 - \gamma)$$

Se nota también que las curvas de descarga están muy bien aproximadas por una función polimómica.

A continuación es este ultimo método que se utiliza para el análisis de la curvas de nanoindentación. Consiste en aproximar la curva de descarga por una función:

$$P = k(h - h_r)^m \quad \text{con} \quad 1 < m < 2$$

y luego en determinar la penetración real h_c del indentador:

$$h_c = h_r + \gamma(h_t - h_r) \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n + 1\right)} \quad \text{y} \quad n = \frac{1}{m - 1}$$

La superficie de contacto proyectada bajo carga máxima esta entonces deducida de h_c conociendo la ecuación de la forma del diamante. El modulo de Young reducido E_r se calcula mediante la pendiente de la descarga en el punto de carga máxima y según la relación de Sneddon (1965):

$$\frac{\partial P}{\partial h} = 2E_r a$$

Donde a es el radio de contacto entre el indentador y el material.

2.1.3. Errores de medida

A continuación se presentan los principales errores en la evaluación de la dureza.

Calibración y magnitudes características:

El instrumento de medida no es perfectamente rígido y sufre una deformación elástica que se tiene que restar de las curvas obtenidas. Este proceso se llama la calibración de la máquina. El método que se utiliza aquí es el desarrollado por Nix (1989), Pharr y Oliver (1992). Indentaciones se efectúan a diferentes profundidades sobre un



material de modulo conocido (Fused Silica) para representar la cantidad $E_R \frac{\partial h}{\partial P}$ en función de $\frac{1}{h_c}$, el inverso de la profundidad de penetración del indentador. De hecho, la rigidez medida sobre una curva de indentación puede escribirse como la suma de la rigidez de la muestra y la de la maquina. (Doerner y Nix, 1986):

$$C_m = \frac{\partial h_m}{\partial F} = \frac{\partial h}{\partial F} + C_f$$

h_m : profundidad de penetración medida

h : profundidad de penetración real

C_f : rigidez de la maquina

Entonces, según la relación

$$\frac{\partial P}{\partial h} = 2E_R a \quad \text{con } a \text{ el radio de contacto}$$

Se puede escribir la rigidez de la muestra:

$$\frac{\partial h}{\partial P} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{AE_R}}$$

con A la superficie de contacto entre el indentador y la muestra.

A depende de h_c , y esta cantidad tiende a cero cuando la profundidad de penetración aumenta. Así, la rigidez de la maquina C_f esta dada directamente por la intersección de la curva $\frac{\partial h_m}{\partial P}$ en función de $\frac{1}{h_c}$ con el eje de ordenadas.

Tal y como se ha visto previamente, la análisis de las curvas y el cálculo de la dureza y del modulo de Young se hace mediante la determinación de la superficie de contacto entre el



indentador y la muestra. Como la curva da acceso a la profundidad de penetración real h_c (despreciando la influencia eventual de un apilamiento), la superficie de contacto se puede calcular conociendo la forma exacta del diamante. Así, para un indentador Berkovich, la superficie de contacto está dada por:

$$A = 24.56h_c^2$$

Sin embargo, el indentador presente una redondez de la punta más o menos importante, lo impide aplicar esta fórmula para pequeñas profundidades de penetración. Entonces se tiene que calibrar la forma de la extremidad del indentador para obtener valores de dureza y de modulo rigurosos. Como antes, esta calibración se obtiene mediante una serie de indentaciones a diferentes cargas con un material cuyo conocemos el modulo de Young (silica fundida en nuestro caso). Se utiliza siempre esta relación:

$$\sqrt{A} = \frac{\sqrt{\pi}}{2E_R} \frac{\partial P}{\partial h}$$

Para cada curva de descarga se determina la derivada a carga máxima $\frac{\partial P}{\partial h}$ y la profundidad de penetración h_c . Gracias a la fórmula precedente y conociendo el módulo de Young del material, se obtiene la ley $\sqrt{A} = f(h_c)$ que se puede aproximar con un método matemático.

Oliver y Pharr (1992) proponen un desarrollo en que aparece la forma de un indentador Berkovitch perfecto, de la forma:

$$A = 24.56h_c^2 + C_0h^2 + \dots + C_8h^{\frac{1}{128}}$$

En el trabajo, se ha comprobado la validez de la calibración con este método.



2.2. Modelo para caracterizar el efecto de tamaño

Las teorías convencionales de plasticidad, tal y como debaten Fleck y Hutchinson (1993, 1997), no incluyen la longitud propia del material. De hecho, en algunas teorías se considera que el campo de tensiones en cualquier punto particular de un sólido no tiene relación con el gradiente de deformación que puede ocurrir. Numerosas experiencias ya han mostrado que las propiedades de un sólido cristalino pueden depender no solamente de la deformación pero también del gradiente de deformación.

Fleck et al. (1994) han mostrado que el efecto de tamaño en metales, que se traduce por el aumento de la dureza, especialmente en la zona sub-microscópica (Stelmashenko et al., 1993; De Guzman et al., 1993; Ma y Clarke, 1995), se puede entender por la presencia de grandes gradientes de deformación inherentes a pequeñas indentaciones que implican dislocaciones geoméricamente necesarias. Eso implica un aumento de la dureza. La misma descripción física fuera dada antes por Stelmashenko et al. (1993) y De Guzman et al. (1993) para explicar la dependencia de la dureza con la profundidad, pero las conexiones con la teoría del gradiente de deformación plástica no fueron realizadas en estos estudios previos. Ma y Clarke (1995) utilizan la misma descripción y reconocen la conexión con el gradiente de deformación plástica. En esta descripción, las dislocaciones estadísticamente almacenadas (creadas por una deformación homogénea) y las dislocaciones geoméricamente necesarias (relacionadas con la curvatura de la red cristalina o con los gradientes de deformación) ambos contribuyen al campo de tensiones. Esta nomenclatura y este concepto vienen de los trabajos de Ashby (1970).

Para contar con estos efectos del gradiente de deformación plástica, Fleck y Hutchinson (1993) han desarrollado una teoría fenomenológica de plasticidad usando una única, constante, longitud propia del material, l , dentro del marco general de una teoría de las tensiones. Esta teoría tiene relaciones con los trabajos de Kröner (1963), que estudia la conexión entre la curvatura de la red asociada con dislocaciones y las tensiones. Ha elaborado una teoría continua no-local basada en esta relación. Xia y Hutchinson (1996) y Huang et al. (1995, 1997) utilizan esta teoría fenomenológica para describir los esfuerzos y las deformaciones en las puntas de grietas in sólidos elasto-plásticos, donde el efecto del gradiente de deformación es importante y debe ser tenido en cuenta. Una formulación más general de esta teoría, que implica hasta tres longitudes propias del material independientes, ha sido desarrollada por Fleck y Hutchinson (1997).



La teoría de Gao y Nix (1996):

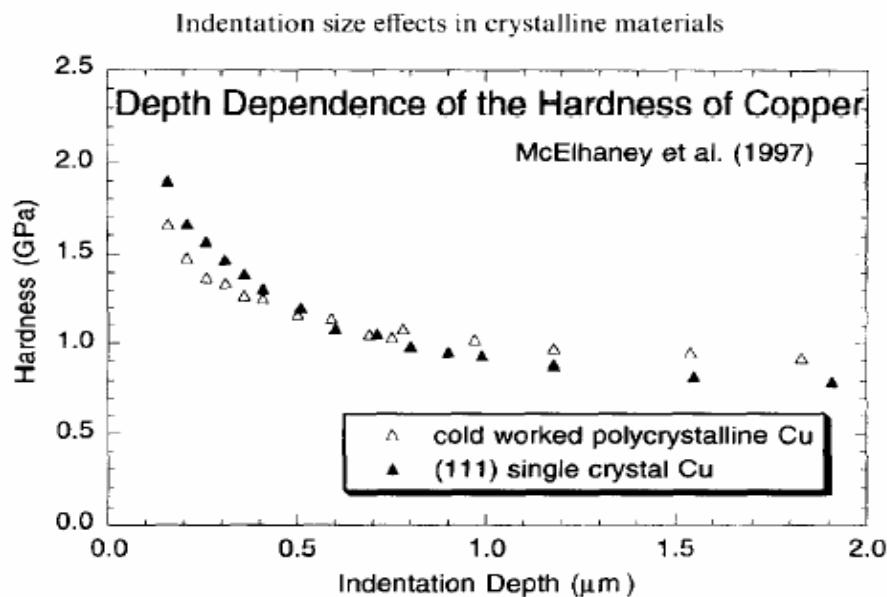


Figura 2.5: Dependencia de la dureza con la profundidad de un monocristal (111) de cobre y de un policristal de cobre

Gao y Nix utilizan un modelo simple de las dislocaciones necesarias geoméricamente para describir la dependencia de la dureza con la profundidad en materiales cristalinos. Siguen los trabajos de Stelmashenko et al. (1993), De Guzman et al. (1993). Muestran que este modelo permite obtener una relación característica de la dependencia de la dureza con la profundidad que concuerda muy bien con las experiencias de nanoindentación. Presentan nuevos datos experimentales para la dependencia de la dureza con la profundidad de un monocristal de Cobre (111) y de un cobre policristalino para soportar el modelo. Muestran también que los ensayos de indentación de Ma y Clarke (1995) sobre monocristales de Ag proporcionan un soporte al modelo. Se focalizan en la implicación de este modelo físico en la teoría de los gradientes de deformación plástica. Demuestran que por los materiales caracterizados por una ley de potencia se puede definir una longitud propia. Esa longitud propia es relacionada con una longitud característica micro estructural \hat{l} , que corresponde a L^2/b donde L es el espacio entre las dislocaciones y b el vector de Burgers.



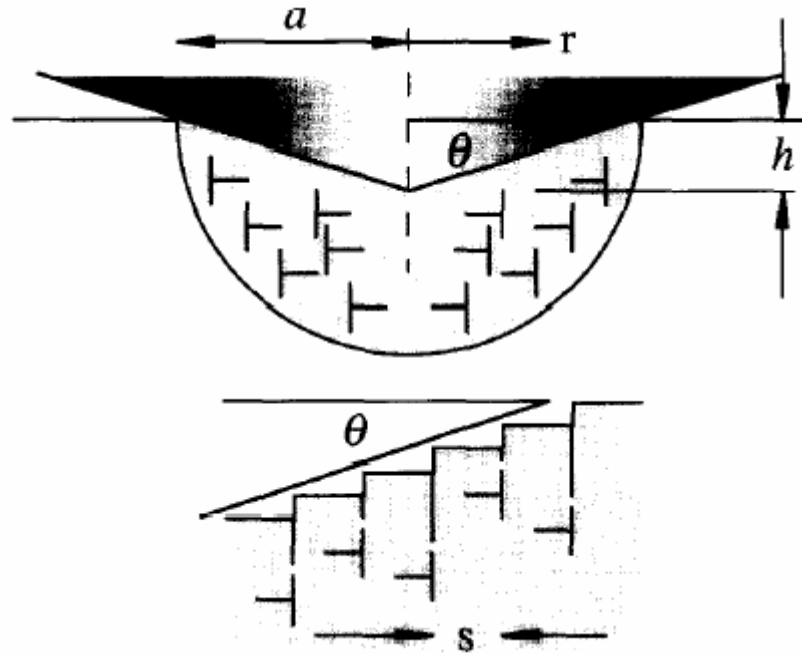


Figura 2.6: Dislocaciones necesarias geoméricamente creadas por un cono rígido de indentación. Lazos de dislocaciones circulares se toman como estructura de dislocación ideal.

La dependencia de la dureza del cobre con la profundidad se muestra en la figura 2.5 para el monocristal y para el policristal de cobre. Estas medidas se obtienen por nanoindentación y vienen del trabajo de McElhaney et al. (1997). En el estudio se vigila particularmente los efectos de pile-up y de sink-in que ocurren durante la indentación. La dependencia con la profundidad viene del comportamiento real del material y no puede ser asociado con errores en la evaluación del área de contacto. Se describen esos resultados utilizando el modelo simple de las dislocaciones necesarias geoméricamente desarrollado por Stelmashenko et al. (1993) y De Guzman et al. (1993). La indentación se hace por un cono rígido, como se muestra esquemáticamente en 2.6. El material se acomoda de la indentación por la formación de lazos circulares de dislocaciones geoméricamente necesarias con el vector de Burgers normal al plano de la superficie. Esas dislocaciones son necesarias para soportar el cambio permanente de la forma de la superficie. Por supuesto, otras dislocaciones, llamadas por Ashby (1970) “dislocaciones estadísticamente almacenadas”, se pueden formar y contribuir a la resistencia a la deformación. θ es ángulo entre la superficie del indentador cónico y el plano de la superficie, a el radio de contacto, y h la profundidad de penetración. Si se considera que los lazos de dislocaciones son espaciados de manera constante en la superficie de indentación, es fácil mostrar:



$$\tan \theta = \frac{h}{a} = \frac{b}{s}, \quad s = \frac{ba}{h} \quad (1)$$

donde s es el espacio entre los pasos individuales de resbalón en la superficie de indentación, como se muestra en el esquema. Si λ es la longitud total de los lazos, tenemos entre r y $r+dr$:

$$d\lambda = 2\pi r \frac{dr}{s} = 2\pi r \frac{h}{ba} dr, \quad (2)$$

que da después la integración:

$$\lambda = \int_0^a \frac{h}{ba} 2\pi r dr = \frac{\pi ha}{b}. \quad (3)$$

Se considera que todos los lazos quedan en el volumen hemisférico V definido por el radio de contacto

$$V = \frac{2}{3} \pi a^3 \quad (4)$$

Entonces la densidad de dislocaciones geoméricamente necesarias se vuelve:

$$\rho_G = \frac{\lambda}{V} = \frac{3h}{2ba^2} = \frac{3}{2bh} \tan^2 \theta. \quad (5)$$

Para estimar la resistencia a la deformación se utiliza la relación de Taylor para encontrar el límite elástico en cizalla:

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho_T} = \alpha \mu b \sqrt{\rho_G + \rho_S}, \quad (6)$$

Donde ρ_T es la densidad total de dislocaciones en la indentación, ρ_S es la densidad de dislocaciones almacenadas estadísticamente, μ modulo de cizalla, b el vector de Burgers y α es una constante de valor 0.5 para todo el estudio. Se nota que ρ no tiene que depender de la profundidad de indentación, ya que depende de la deformación media en la indentación, que es relacionada con la forma del indentador ($\tan \theta$). Se consideran como aplicables los criterios de von Mises y se utiliza un factor de Tabor de 3 para convertir la deformación equivalente en dureza:

$$\sigma = \sqrt{3\tau}, \quad H = 3\sigma \quad (7)$$



Con esas relaciones se puede expresar la dureza utilizando las ecuaciones (5) y (6):

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (8)$$

donde $H_0 = 3\sqrt{3}\alpha\mu b\sqrt{\rho_s}$, (9)

es la dureza que viene solamente de las dislocaciones almacenadas estadísticamente, en la ausencia de las dislocaciones geoméricamente necesarias, y

$$h^* = \frac{81}{2}b\alpha^2 \tan^2 \theta \left(\frac{\mu}{H_0} \right)^2 \quad (10)$$

es la magnitud que caracteriza la dependencia de la dureza con la profundidad. h^* no es constante para un material y una geometría del indentador, ya que depende de la densidad de dislocaciones almacenadas estadísticamente a través de H_0 .

La forma característica de la dependencia de la dureza con la profundidad mostrada en la ecuación (8) sugerí que se haga la representación de la dureza al cuadrado en función de la profundidad de penetración recíproca. Cuando se representan así los datos de la figura se encuentra una recta de pendiente h^* . Se puede también trazar $(H/H_0)^2$ en función de $1/h$ como se muestra en la figura 2.7 para el monocristal (111) de cobre y en la figura 2.8 para el policristal de cobre. Se excluyen las profundidades inferiores a $0.1 \mu\text{m}$ porque la forma del indentador no se aproxima bien para pequeñas profundidades, y porque a esas profundidades aparecen indeterminaciones del área de contacto. Se observa una muy buena concordancia con el modelo.

Se utilizara en todo el estudio el modelo de Gao y Nix (1997) para la determinación del efecto de tamaño.



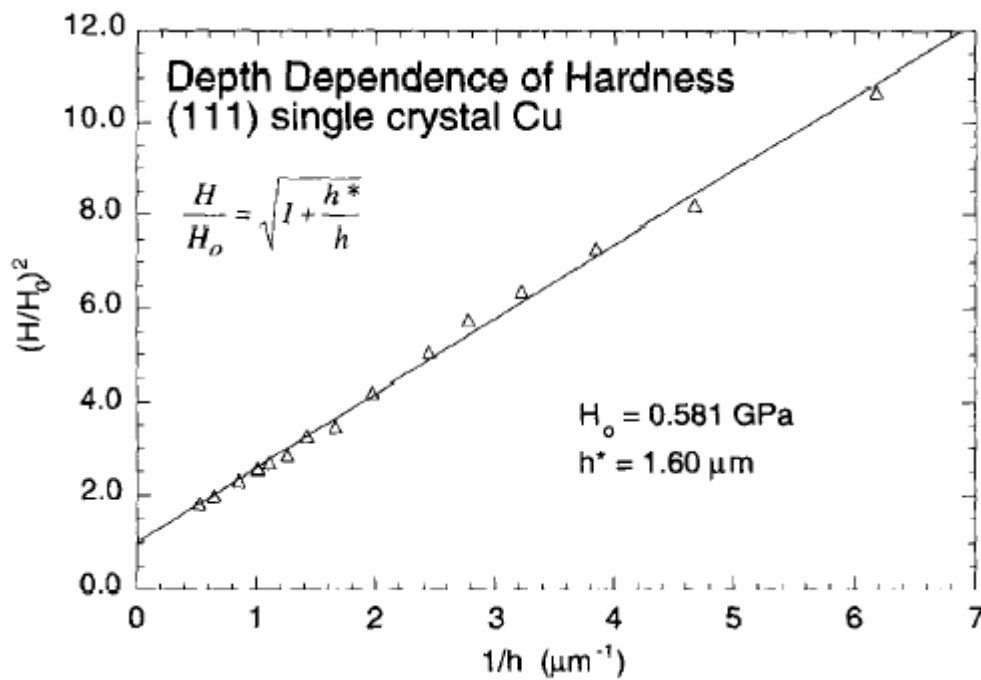


Figura 2.7: Dependencia de la dureza con la profundidad por un monocristal (111) de cobre normalizada, en acuerdo con la ecuación (8).

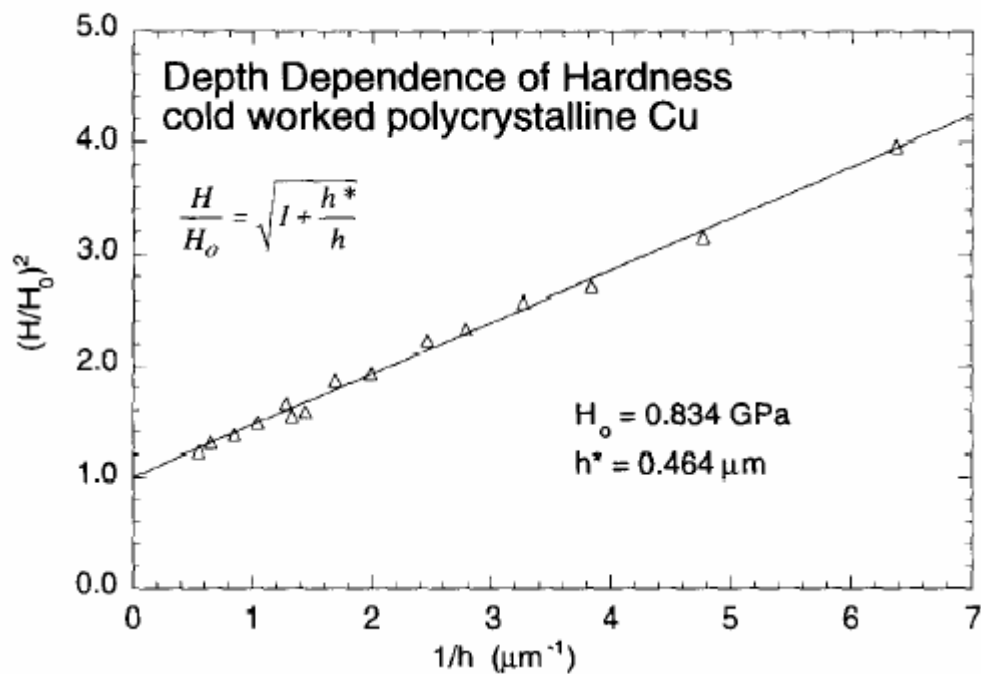


Figura 2.8: Dependencia de la dureza con la profundidad para un policristal de cobre normalizada, en acuerdo con la ecuación (8).



3. Técnicas experimentales:

3.1. Los materiales estudiados:

A continuación (ver figura 3.1) se presentan los diferentes materiales ensayados durante este proyecto. Con el objeto de evidenciar el efecto de tamaño, se ha indentado un amplio rango de materiales diferentes.

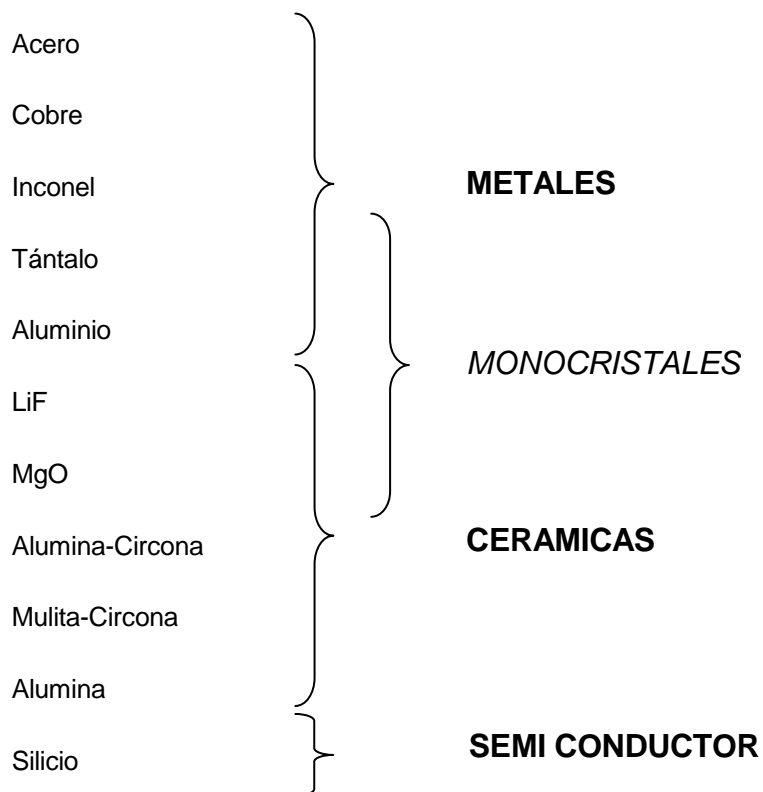


Figura 3.1 Los materiales ensayados.



3.2. Preparación de las muestras:

Antes de realizar los ensayos de nanodureza se tienen que preparar las muestras para que tengan una buena superficie, siguiendo el proceso que se describe a continuación.

3.2.1. Encastadora:

Cada muestra se coloca en una prensa para facilitar la operación de pulido.

Se utiliza una Labopress3 (ver Figura 3.1) de la empresa Struers. Utiliza un sistema de calentamiento/enfriamiento de baja masa permitiendo un enfriamiento y calentamiento rápido. La muestra se coloca en la prensa de montaje, se añade la resina y el conjunto se trata en caliente sometido a presión. Se utiliza una resina termoestable (bakelita).



Figura 3.1: Labopress3.

Aunque las resinas termoestables pueden extraerse de las prensas a temperaturas elevadas, es aconsejable dejar enfriar los montajes sometidos a presión. De esa forma la contracción es mínima y se conserva una buena adherencia entre la resina y la muestra. La prensa dispone de un sistema de refrigeración por agua que permite acortar al máximo el tiempo de montaje.



3.2.2 Pulido:

El pulido es una de las etapas principales de la observación de la estructura de un material, y así mismo imprescindible realizarlo para la observación de las huellas que resultan de un ensayo de nanodureza y para la propia validez del método de nanoindentación.

Se busca generalmente un acabado especular. Si las rayas solo se pueden observar con un microscopio óptico, entonces los defectos residuales son de tamaño inferior a un a un micrómetro.

El pulido es principalmente mecánico; para los metales el proceso se acaba a veces por un pulido electrolítico (disolución controlada de la capa superficial).

Se utilizan abrasivos de grano grueso al principio (papeles de SiC), discos o papeles abrasivos al agua. El agua tiene por objeto refrigerar y extraer de la superficie las partículas de material tanto de la muestra como del abrasivo. Se va disminuyendo el tamaño de las partículas abrasivas.

Entre cada papel se tiene que:

- limpiar bien la muestra para quitar las partículas precedentes que a lo mejor se pueden incrustar (se utilizan ultrasonidos).
- cambiar la dirección del pulido: para cada papel se pule en el mismo sentido, y se cruza de un papel al otro, lo que permite borrar las rayas de las etapas precedentes.

Después, se usan suspensiones de diamante de tamaño decreciente (6 μ m, 3 μ m, 1 μ m) que se pulverizan con aerosol sobre un paño.

Los materiales con una alta dureza son muy difíciles de pulir y consumen mucho consumibles. Los materiales muy blandos (como el cobre) son difíciles de pulir porque se crean fácilmente planos y las partículas abrasivas se incrustan más.

El pulido electrolítico se realiza con una solución ácida que depende del metal usado y aplicando una tensión eléctrica del orden de algunos voltios.

En general la elección del paño, tamaño de grano del diamante y el lubricante, dependen del material a pulir.



3.2.3. Ataque químico:

En el caso del cobre se ha realizado un ataque químico para revelar su microestructura. Todo el material distorsionado resultante de los varios pasos de la preparación debe ser completamente quitado de la superficie antes de observar la muestra bajo el microscopio. El ataque se realiza sumergiendo la muestra de cobre en una solución de cloruro (FeCl_3). La solución ataca a la superficie a una velocidad que depende de la orientación cristalina de la muestra. Después del ataque las interacciones de los límites de granos atacados en la superficie quedan marcadas por una red de escamaduras poco profundas. Estas superficies casi verticales no reflejan la luz en las lentes objetivos de un microscopio en la misma forma que las superficies horizontales y formas de los cristales que quedan entre ellos, y como resultado, se observa la posición de los límites de los cristales.

En nuestro estudio el primer ataque fue destructivo y las indentaciones resultaron inobservables. Así se tenía que prepara una nueva muestra atacada para indentar. Durante el proceso de pulido ha ocurrido una revelación de los granos inducida directamente por el pulido. Entonces no hacia falta volver a atacar la muestra. Se puede directamente indentar la muestra como se describe en el punto 3.3.3.



3.3. Dispositivo experimental:

Los diferentes sistemas comerciales que existen actualmente presentan generalmente dos problemas principales. El primero está relacionado con la deriva térmica debido a las medidas de precisión nanométrica y al calor producido por el instrumento durante su operación. Este problema afecta la precisión de las medidas y sobre todo impone trabajar con pantallas climatizadas y esperar que un buen equilibrio térmico se alcance. El segundo defecto relacionado con estos montajes es la gran sensibilidad a las vibraciones parásitas exteriores, a veces acentuadas por la elección de un montaje pendular.

3.3.1. Descripción del montaje utilizado:

Existen actualmente algunos tipos de nanoindentadores comerciales en el mercado. Los ensayos experimentales se han realizado mediante un equipo de nanoindentación, NanoIndenter XP (ver figura 3.2), de MTS Systems Corporation (Oak Ridge, TN), al que se ha añadido un módulo de medida continua de la rigidez (CSM: Continuous Stiffness Measurement).



Figura 3.2: NanoIndenterXP.

El uso más común del equipo NanoIndenter XP es el de determinar la dureza y el módulo elástico; sin embargo también dispone de funcionalidades adicionales como los ensayos de rayado o scratch, que proporcionan información sobre la resistencia al desgaste y abrasión de una superficie.



Debido a la extrema precisión y sensibilidad del equipo de nanoindentación, es necesario aislarlo convenientemente del medio mediante una mesa antivibratoria y una cabina de aislamiento térmico/acústico.

La unidad de control engloba los siguientes módulos:

- Ordenador donde se encuentra instalado el software de control "TestWorks". Mediante este programa se introducen todos los datos propios del ensayo (tipo de punta, calibración y verificaciones iniciales, etc.) y variables de ensayo (carga máxima, tiempo hasta carga máxima, tiempo de permanencia a carga máxima, porcentaje de descarga, número de ciclos de carga-descarga, posición de las indentaciones, etc.).

- Modulo de control y adquisición de datos, que incluye la electrónica necesaria para el desarrollo del ensayo.

- Modulo CSM

- Modulo para el control de la luminosidad necesaria para visualizar la zona de indentación a través del microscopio óptico de la unidad de indentación.

La unidad de indentación consta de los siguientes módulos:



Figura 3.3: a) conjunto de nanoindentación: mesa antivibración (4), cabina de aislamiento (5); b) cabezal y cuerpo del nanoindentador (1); c) microscopio (2) y portamuestras (3).

1. Cabezal de carga en el que se aloja el indentador.



2. Microscopio óptico. Existen dos oculares con distintos aumentos, uno de 40X y otro de 10X, que con el ocular equivalen a 100 y 400 aumentos respectivamente.
3. Porta muestras. Permite alojar hasta un máximo de 6 muestras de geometría variable en soportes cilíndricos de 31.6 y 19 mm de diámetro y 22.5 mm de altura.
4. Mesa X-Y que garantiza una precisión en el posicionamiento de la punta de 1.5 μm .
5. Cabina de aislamiento térmico-acústico. En cuyo interior se alojan todos los módulos de la unidad de nanoindentación.

Cada punta se encuentra unida a un soporte de geometría adecuada, constituyendo el cabezal de indentación (figura 3.4), que posibilita su acoplamiento al cuerpo de indentación (figura 3.3) que se encuentra unido, a su vez, a todos los sensores de posicionamiento, de aplicación de la carga y medida de la profundidad de penetración.



Figura 3.4: Cabezal de indentación: conjunto indentador-soporte.

Las muestras se disponen en soportes cilíndricos de 22.5 mm de longitud, de dos diámetros distintos (31.6 mm y 19 mm) en función del tamaño de la muestra (figura 3.5),



que a su vez se alojan convenientemente en el portamuestras. Éste se caracteriza porque consta de 6 orificios pasantes que albergan a los soportes cilíndricos (figura 3.6) y porque además es extraíble, lo que facilita el montaje de las muestras a ensayar. Las posiciones de las indentaciones se fijan sobre la muestra mediante un ocular, existiendo la posibilidad de hacerlo una a una o mediante la definición de una matriz (número de filas y columnas). Una vez definidas todas las posiciones de las indentaciones sobre las muestras, el portamuestras se desplaza mediante un tornillo de pequeño paso de rosca y, por tanto, de alta precisión, hacia el cabezal del indentador.



Figura 3.5: Cilindros de soporte para las muestras.

Finalmente, el portamuestras se posiciona alineando las zonas a indentar, fijadas anteriormente, con el indentador. Éste se aproxima lentamente hasta tocar la superficie de la muestra con una fuerza $< 1 \mu\text{N}$, para posteriormente realizar la indentación de acuerdo con los parámetros fijados. Debido a la gran precisión y sensibilidad del proceso, es necesario eliminar o atenuar cualquier vibración o alteración procedente del exterior; por esta razón el equipo debe estar convenientemente aislado tanto térmica o como acústicamente. Esto se logra mediante el empleo de una mesa antivibración (figura 3.3.a) y una cabina de aislamiento térmico-acústico cuyo interior está forrado para tal fin (figuras 3.2. y 3.3.a). Los ensayos se efectúan de manera preferencial de noche para evitar los problemas debidos al entorno del nanoindentador.





Figura 3.6: Portamuestras. Presenta seis orificios pasantes para alojar los cilindros de soporte.

El sistema de nanoindentación NanoIndenter XP contiene la siguiente instrumentación básica:

-Sistema de posicionamiento que permite situar la muestra ya sea para la observación por el microscopio o para su indentación. Inicialmente se seleccionan, mediante el microscopio óptico, aquellas áreas o posiciones de la superficie sobre las que se desean realizar las indentaciones. La resolución teórica en la selección de la zona para realizar las indentaciones, a través del microscopio, es de 45 nm. A continuación, se traslada la muestra, mediante el movimiento del portamuestras a través de un tornillo sin fin de alta precisión, hasta situarla de bajo del indentador alineado con las zonas superficiales sobre las que se han programado las indentaciones. Periódicamente, el usuario debe calibrar la distancia entre el centro del objetivo del microscopio y la punta del indentador para asegurar que las indentaciones se realizan en el lugar deseado; aun así la precisión en el posicionamiento del indentador respecto de la posición fijada en el microscopio es de 1.5 μm .

-Un sistema de aplicación de la fuerza. La fuerza se impone sobre el indentador haciendo pasar una corriente a través de la bobina situada dentro de un imán circular; de tal forma que la fuerza impone sobre el indentador es directamente proporcional a la corriente que circula a través de la bobina (figura 3.7b). La fuerza se aplica de forma que el valor máximo se alcanza en un único ciclo y transcurridos 30 s. La resolución teórica en la medida de la fuerza es de 50 nN. La fuerza máxima que se puede aplicar es de 500 mN y la mínima de 0.1 mN. Asimismo, el tiempo transcurrido hasta alcanzar el valor máximo de carga depende de las propiedades del material a ensayar pero en la mayoría de los casos no debe ser inferior a 15 s. Mientras que el número de ciclos intermedios de carga-



descarga que se pueden aplicar hasta alcanzar el valor máximo de carga esta limitada hasta 20 ciclos.

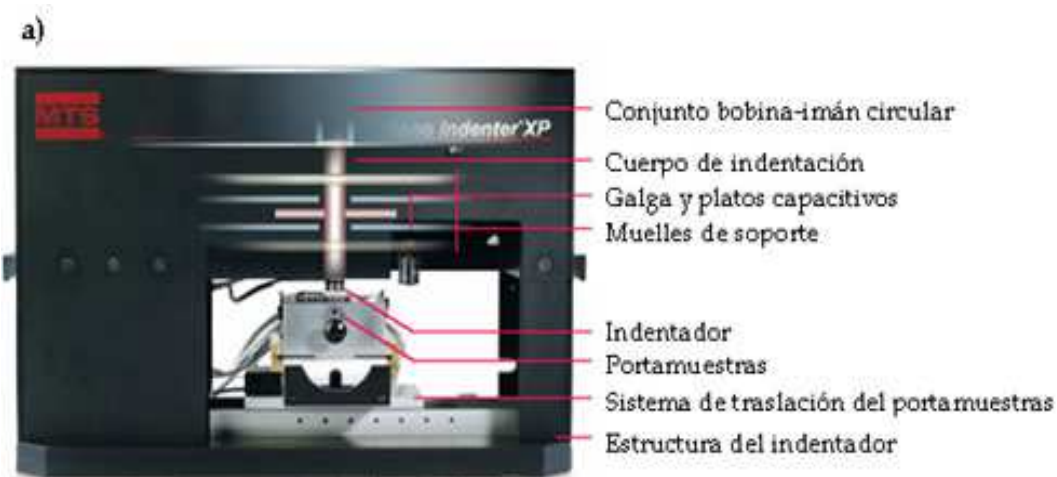


Figura 3.7 a): Sistema de aplicación de la carga sobre el indentador.

-Sistema de medida del desplazamiento del indentador. El sistema consta de tres platos capacitivos (figura 3.7b.), los dos platos extremos están fijos y tienen un orificio central suficientemente grande como para permitir el paso del soporte del indentador. El plato central o galga capacitiva está fija al cuerpo de indentación y se mueve verticalmente entre los dos platos fijos, solidariamente con aquél. La posición de la columna del indentador se determina mediante la diferencia en voltaje entre el plato central y los platos extremos. El conjunto platos-indentador está soportado por dos muelles que se caracterizan por tener una baja rigidez en dirección vertical y una elevada rigidez en dirección horizontal. La resolución teórica del desplazamiento es menor 0.01 nm. La máxima profundidad de indentación es 500 μm .



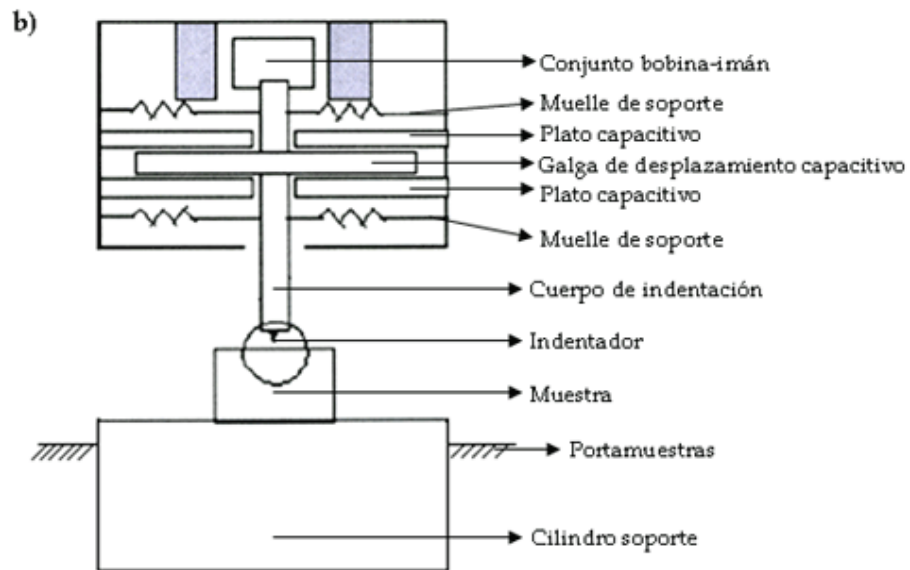


Figura 3.7 b): Representación esquemática del sistema.

3.3.2. Calibración de la máquina:

El nanoindentador es calibrado, con lo que se tiene en cuenta la rigidez de la máquina.

En este estudio se ha realizado antes de cada serie de indentación una calibración de la punta: se indenta una muestra cuyo se conoce modulo de Young y que no tiene dislocaciones preexistentes a temperatura ambiente. El material elegido es la sílica fundida (Quartz). Así se puede aplicar cada vez la calibración mas adecuada al ensayo realizado.

3.3.3. Los ensayos realizados:

Para cada material se realiza una serie de nueve indentaciones organizadas en forma de red. Cada indentación se realiza a una profundidad de 2000 nm. Al comparar las diferentes curvas de indentación para cada material se pueden excluir los ensayos defectuosos. No se tienen en cuenta las curvas que tienen una dispersión de los resultados demasiado importante así como unas incoherencias de esos. Mayoritariamente, los problemas vienen de condiciones experimentales malas, de manera puntual (vibraciones, temperatura inadecuada). De manera general, se elige entre las diferentes curvas una sola serie de resultados que se considere como representativa del ensayo.

Para seguir el modelo de Gao y Nix, no se tiene en cuenta los datos que corresponden a profundidades de indentación demasiadas pequeñas. De hecho, para



esas profundidades, la forma del indentador no se aproxima de manera correcta y además porque aparecen indeterminaciones del área de contacto. De manera general, no se toman en cuenta las profundidades de indentación inferiores a 100 nm.

En el caso del cobre se ha realizado un estudio adicional para caracterizar el efecto de tamaño en función de la micro estructura (ver figura 3.8). Así después de un tratamiento metalográfico que permite revelar las fases, se realizan indentaciones en sitios estratégicos como se muestra en la figura, que permitirán saber si existe una correlación entre el efecto de tamaño y las diferentes fases del cobre.



Figura 3.8: Indentaciones en la muestra de cobre.

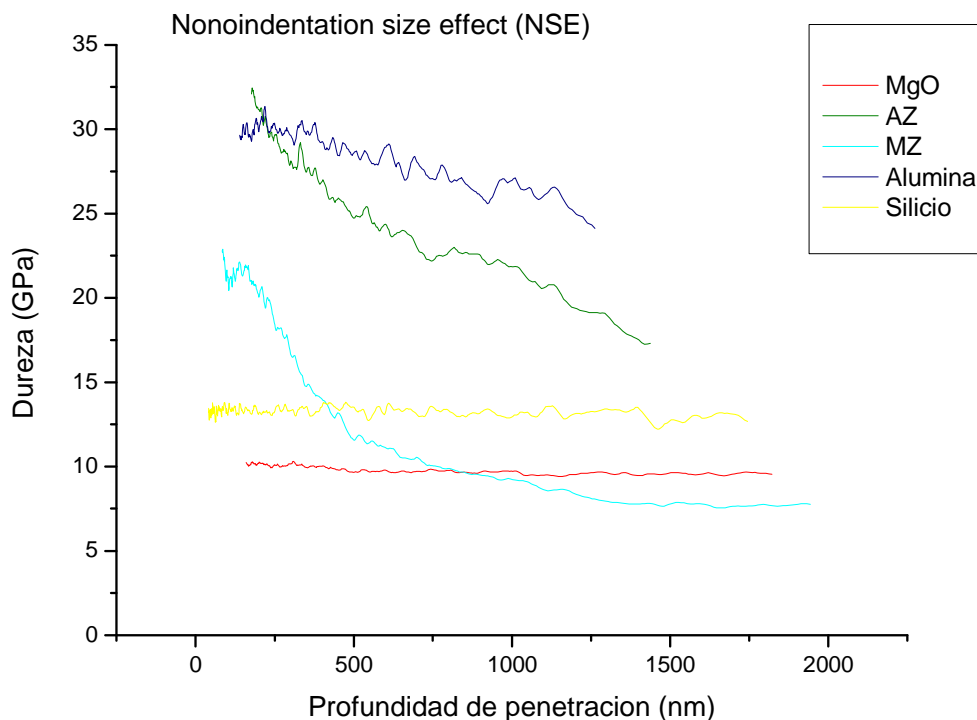


4. Resultados y discusión:

A continuación se presentan los diferentes resultados obtenidos mediante las indentaciones realizadas. Se mostrara en primer lugar como actúa el efecto de tamaño sobre el ensayo de nanodureza. Al seguir el modelo desarrollado por Gao y Nix, se podrá normalizar la representación de este efecto y calcular los valores que lo caracterizan. Un estudio del cobre permitirá mostrar si existe una relación entre el efecto de tamaño y la microestructura. Al comparar la evolución de la dureza y la del modulo elástico, se podrá finalmente saber si estamos frente a un efecto de tamaño puro o si otros fenómenos actúan.

4.1. Nanoindentation size effect:

En primer lugar se observa el efecto de tamaño para los materiales más duros (ver figura 4.1).



Figur

a 4.1: NSE para materiales más duros.



Se puede observar que las cerámicas presentan una disminución muy importante de la dureza con el aumento de la profundidad de penetración. Al revés, este fenómeno esta mucho menos marcado en el caso del MgO, para finalmente desaparecer en el caso del silicio.

El caso de las cerámicas es problemático porque no concuerde con la teoría de Gao y Nix, ya que no existen muchas dislocaciones preexistentes en cerámicas policristalinas a temperatura del ambiente. Así, esta fuerte disminución de la dureza suele ser explicado por otro fenómeno. Al comparar la evolución del modulo elástico y la de la dureza, se comprobaba mas tarde si estamos frente a un real efecto de tamaño como fuera descrito antes.

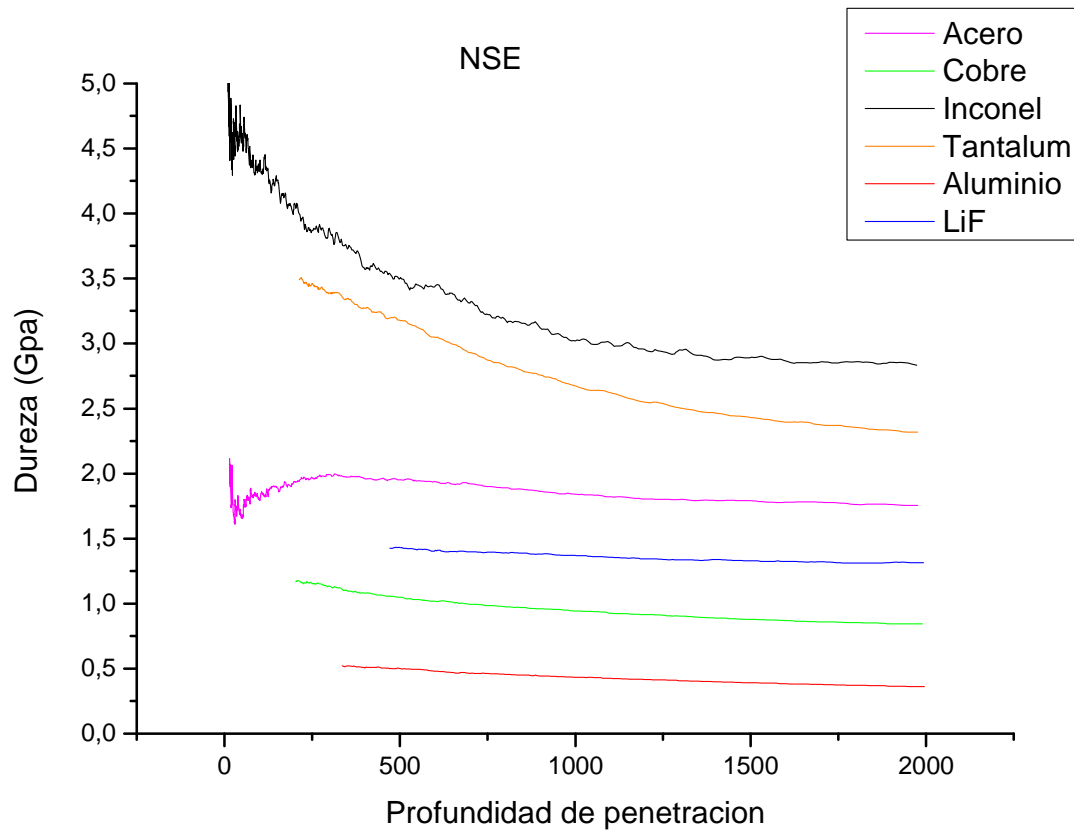


Figura 4.2: NSE en los materiales más blandos.

En el caso de los materiales más blandos (ver figura 4.2), se observa un efecto de tamaño, con una disminución clara de la dureza con la profundidad de penetración.



4.2. Efecto de tamaño normalizado:

Según la teoría de Gao y Nix se puede caracterizar la evolución de la dureza mediante la formula:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (1)$$

Entonces, si representamos H^2 en función de $1/h$ (ejemplo del LiF, ver figura 4.3), su puede obtener los valores característicos h^* y H_0 trazando la regresión lineal de esta curva.

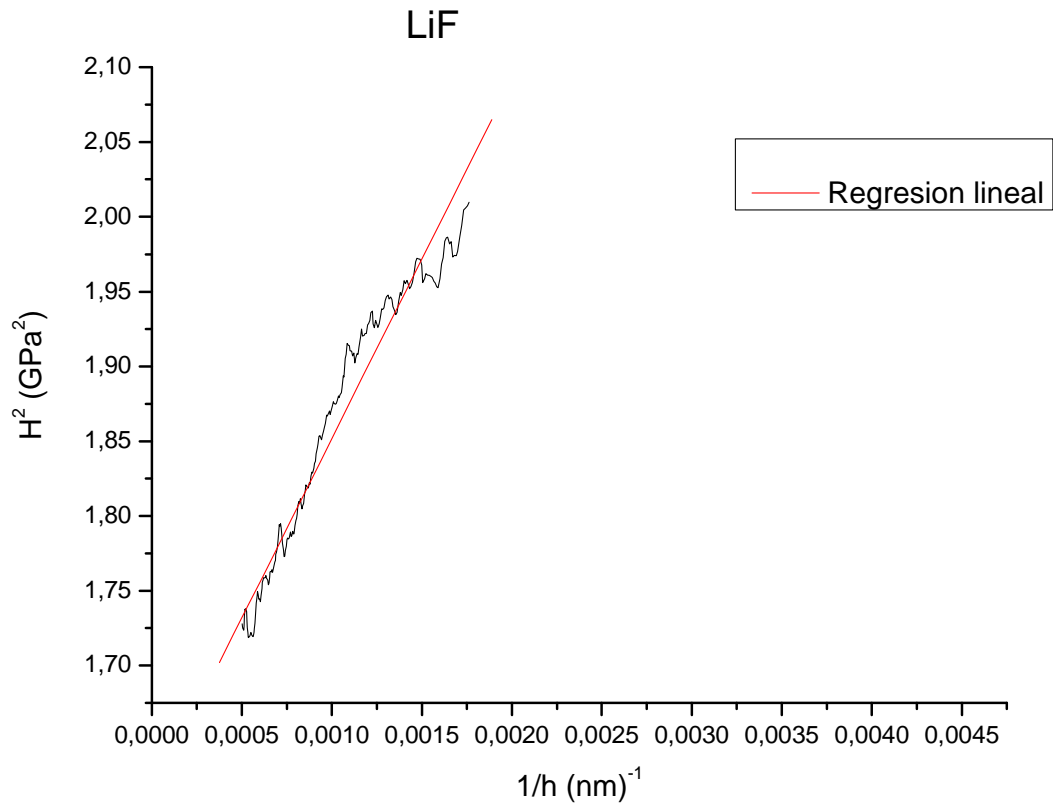


Figura 4.3: Caculo de h^* y H_0 .

Los diferentes valores de h^* y H_0 se presentan en la tabla siguiente (tabla 4.1). Al conocer los valores H_0 (depende de las dislocaciones almacenadas estadísticamente), del vector de



Burgers b , del modulo de cizalla μ , y tomando un valor arbitrario de α (0.5, en acuerdo con la teoría de Gao y Nix) se puede calcular el h^* teórico y comprobar su concordancia con el h^* obtenido con los ensayos. No se hace este cálculo porque se considera que coinciden estos dos valores, como lo han mostrado previamente Gao y Nix (1997) o Elmustafa et al. (2002).

		$(H_0)^2 \times h^*$	H_0 [GPa]	h^* [nm]
Acero	3,05385	329,92027	1,74752682	108,034209
Cobre	0,65685	211,94061	0,81046283	322,662115
Inconel	8,38783	1489,01843	2,89617506	177,521293
Tántalo	5,06263	2098,7812	2,25002889	414,563419
Aluminio	0,11921	62,01597	0,34526801	520,224562
LiF	1,61184	239,97936	1,26958261	148,885348
MgO	88,65989	3779,94487	9,41593808	42,6342157
AZ	331,68375	136117,706	18,2121869	410,384006
MZ	8,11781	76366,4791	2,84917707	9407,27599
Alúmina	488,70444	198638,72	22,1066605	406,459823
Silicio	175,71618	98,00343	13,255798	0,55773708
Zafiro	789,93526	94680,3456	28,1057869	119,858361

Tabla 4.1: Calculo de H_0 y h^* para los materiales estudiados.

En la tabla 4.1 se reúnen todos los valores de h^* y de H_0 obtenidos para los materiales ensayados. El valor de h^* da la posibilidad de clasificar los materiales por el efecto de tamaño que sufren. Mas el valor de h^* es alto, mas el efecto de tamaño es importante. Se nota que las cerámicas son las que sufren lo más de este efecto. Los valores de la tabla concuerdan con nuestras observaciones previas, como el hecho de que ocurre poco en el caso del silicio. Se nota también que los valores de H_0 corresponden a la dureza del material masivo.

Para darse cuenta del efecto de tamaño, se puede representar de forma normalizada. Al desarrollar la formula (1), se obtiene:

$$\left(\frac{H}{H_0} \right)^2 = 1 + \frac{h^*}{h}$$



Entonces, a continuación se representaran $(H/H_0)^2$ en función de $1/h$ para cada material. Se reparten los resultados por grupos de materiales (cerámicas, metales, monocristales). El caso de los monocristales se muestra en la figura 4.4

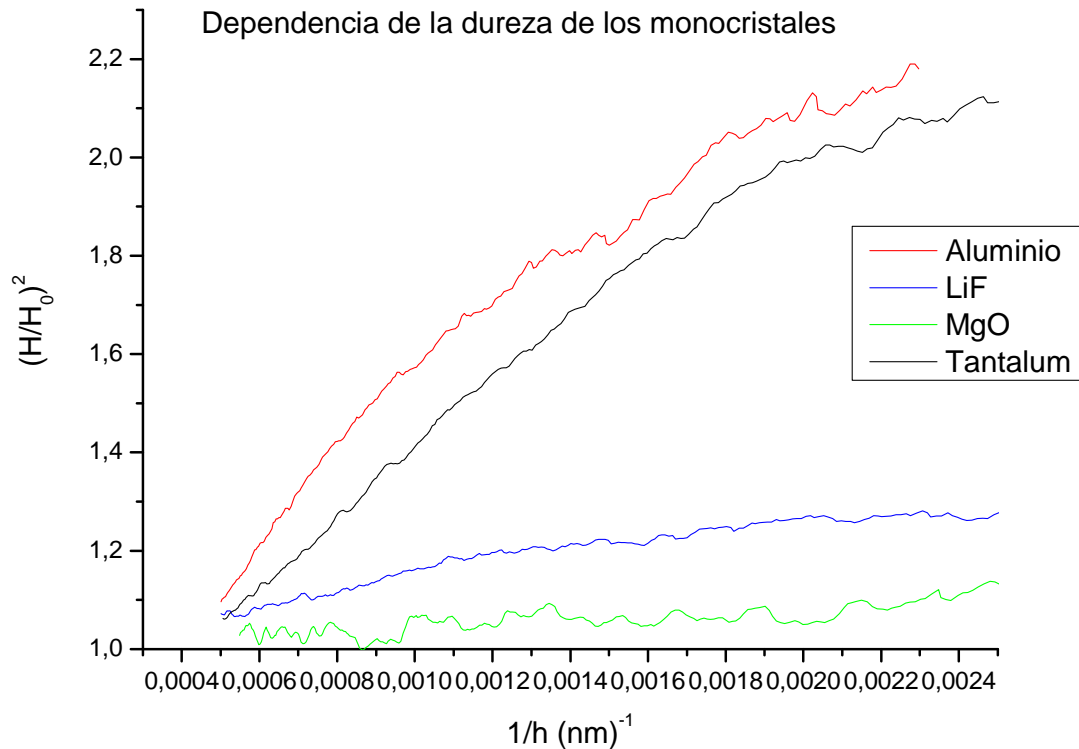


Figura 4.4: NSE normalizado en los monocristales.

Al observar la curva se puede concluir que los monocristales de aluminio y de tántalo sufren más del efecto de tamaño que LiF y MgO. Esto puede ser explicado por una densidad de dislocaciones más elevada en el caso del aluminio y del tántalo. Cuando el punzón baja en el material, el área de contacto aumenta con la profundidad de penetración, ya que se utiliza un indentador Berkovich. Entonces si el material tiene una densidad de dislocaciones importante, el indentador tiene más posibilidades de encontrar estas dislocaciones. La combinación de estas dislocaciones y de las otras que se forman para soportar la deformación (dislocaciones almacenadas estadísticamente, dislocaciones geométricamente necesarias) es responsable del efecto de tamaño.



En las figuras 4.5 y 4.6 se presentan los mismos resultados para los metales y las cerámicas.

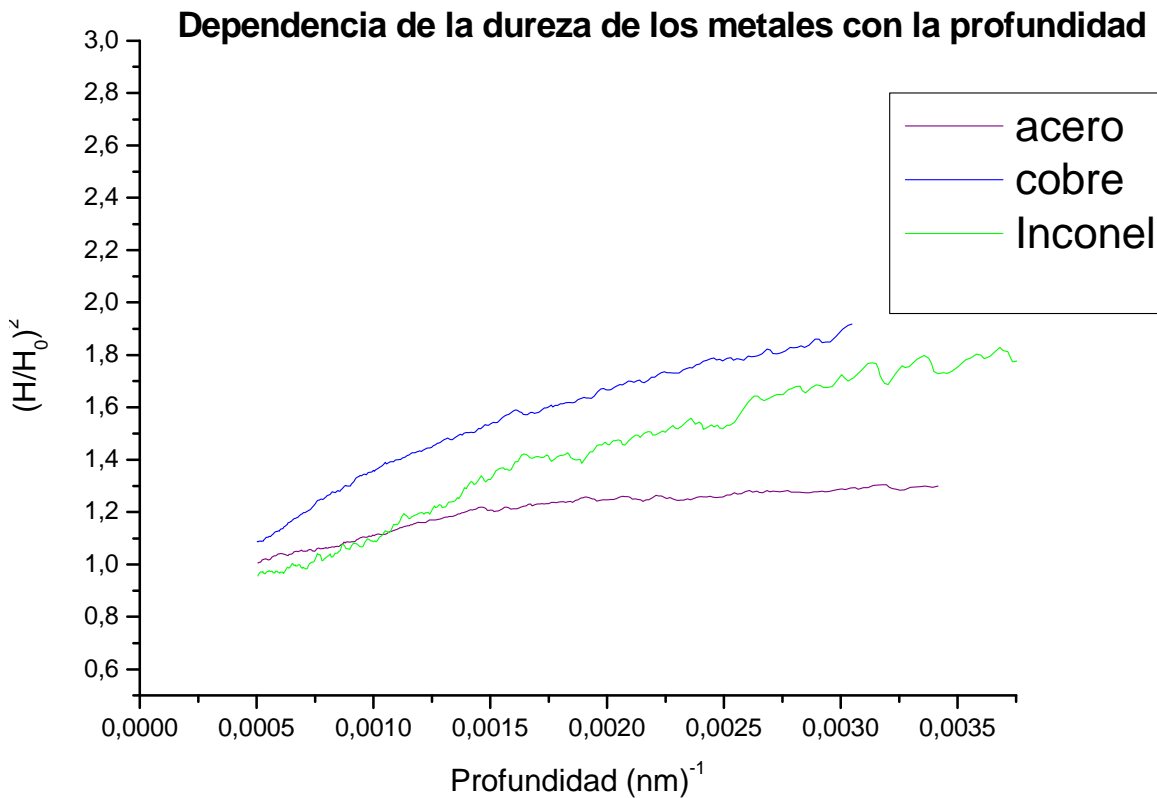


Figura 4.5: NSE normalizado en los metales.

Los policristales metálicos presentan un claro efecto de tamaño. Este fenómeno se encuentra más marcado en el caso del cobre que del Inconel y del Acero. La pregunta sería aquí conocer la influencia propia de cada tipo de dislocación, preexistente o creada para soportar la deformación plástica. De estos tres materiales, el cobre es el más blando, con lo que se puede pensar que sufrirá una deformación plástica más importante. Así, se creará un número más importante de dislocaciones geométricamente necesarias. Se observa en la figura 4.5 que cuanto más duro es el material, menos importante es el efecto de tamaño. Sin embargo, no se puede concluir en cuanto a una relación entre dureza y efecto de tamaño porque según Gao y Nix, depende también de la densidad de dislocaciones preexistentes, que no se conoce aquí.



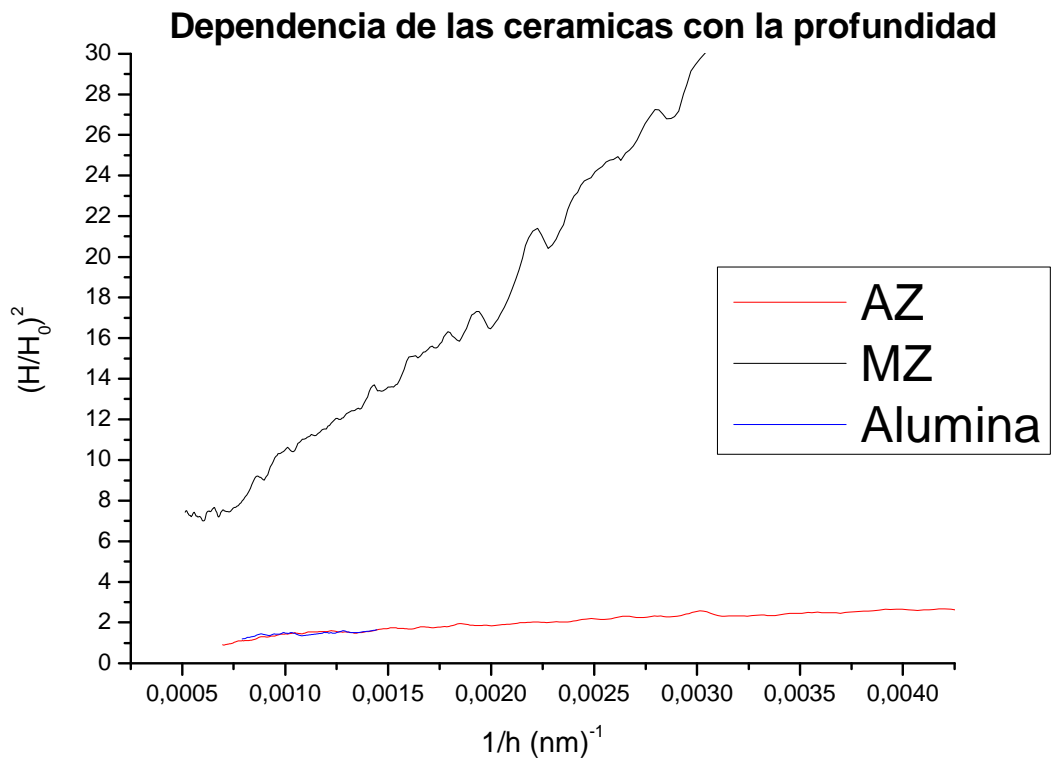


Figura 4.6: NSE normalizado en las cerámicas policristalinas.

En el caso de las cerámicas policristalinas (ver figura 4.6) se observa un efecto de tamaño muy importante (cuidar la escala). En el caso de la Mulita-Circona, este efecto es anormalmente elevado, lo que puede resultar de condiciones experimentales no óptimas. Sin embargo, estos resultados no están de acuerdo con la teoría de Gao y Nix. A temperatura del ensayo, las cerámicas policristalinas ensayadas presentan una densidad de dislocaciones muy pequeña. Entonces, la presencia de dislocaciones preexistentes no puede explicar solo el efecto de tamaño, ya que se puede también emitir reservas en cuanto al mecanismo de deformación plástica para materiales tan duros y frágiles que las cerámicas policristalinas.



4.3. Evolución conjunta de la dureza y del modulo elástico:

Como se ha descrito antes, el efecto de tamaño resulta de la existencia de dislocaciones en el material ensayado y de la formación de dislocaciones para acomodar la deformación de la muestra bajo indentación. El cálculo de las propiedades mecánicas (dureza, modulo elástico) se basa en la rigidez de la muestra, a través del cálculo de la penetración real del punzón:

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S}$$

Si el efecto de tamaño no corresponde a un cambio de la rigidez del material, entonces el modulo elástico debería quedar constante en todo caso. A continuación (ver figura 4.7) se muestra la evolución del modulo elástico y de la dureza conjuntamente.

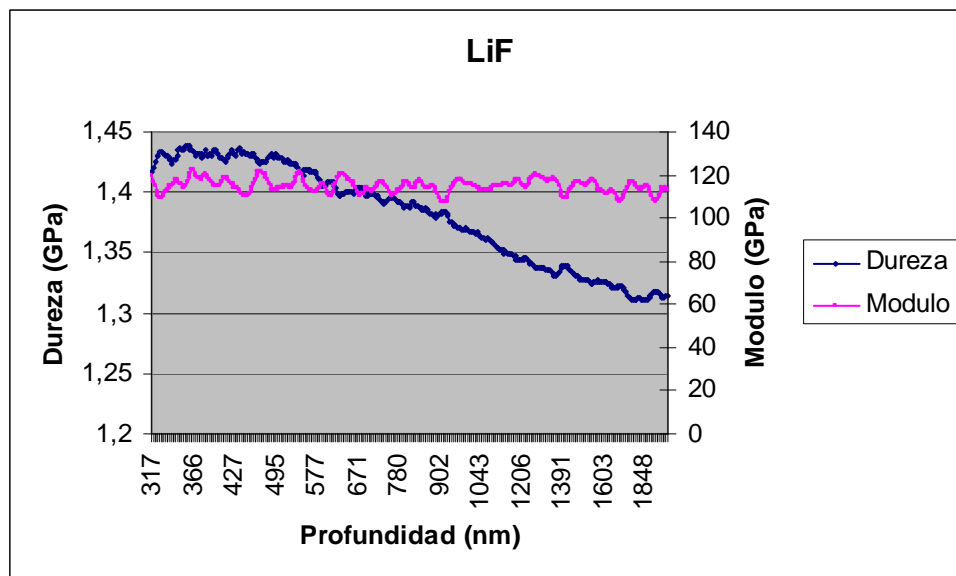


Figura 4.7: Evolución de la dureza y del modulo elástico de LiF.

El módulo de Young queda constante cuando la dureza baja en el caso de LiF. Asegura que estamos frente a un efecto de tamaño real. Se encuentran resultados idénticos para todos los metales y monocristales ensayados.



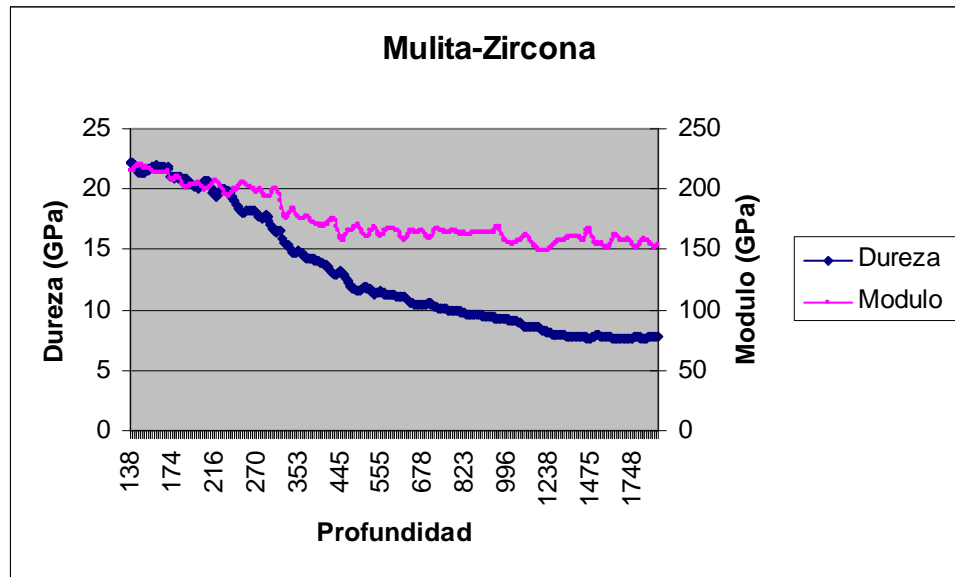


Figura 4.8: Evolución de la dureza y del modulo elástico de la Mulita-Circona.

En el caso de la Mulita-Zircona (así que las otras cerámicas) se observa que el módulo de Young baja al mismo tiempo que la dureza (ver figura 4.8). Esto indica que la rigidez de contacto de la muestra baja, lo cual no puede ser debido únicamente a mecanismos de deformación controlados por dislocaciones. Así pues, esta disminución de la rigidez puede ser debida a la existencia de microagrietamiento en las cerámicas policristalinas. Durante la carga, pueden generarse microgrietas que se abran durante la descarga disminuyendo el área efectiva de transmisión de carga, y, por tanto, la rigidez.

Sin embargo, no se puede cuantificar este fenómeno en este estudio por varias razones. Por una parte, no se conoce ni la densidad ni la repartición de las microgrietas de las muestras ensayadas. Entonces no se puede conocer la zona supuesta afectada por el microagrietamiento, ya que no resulta igual encontrar porosidades sub-superficiales o en el interior del material. Por otra parte, no se sabe la influencia de la orientación de estos defectos. De hecho, una porosidad situada bajo la zona de indentación está sometida a compresión y una porosidad normal a la superficie en los alrededores de la zona de indentación está sometida a un esfuerzo de tracción. Entonces no se puede caracterizar bien este efecto de microagrietamiento. Tampoco ha sido posible poner este efecto en evidencia. Se necesitaría hacer una sección transversal por el medio de la huella de indentación o realizar un ensayo de nanoindentación y observar la sección transversal de la huella..

Así pues, no se puede aplicar la teoría de Gao y Nix no se verifica aquí, ya que el “NSE” no puede ser explicado en el caso de cerámicas policristalinas por la presencia y la creación de dislocaciones.



A continuación se presentan resultados adicionales que apoyan las hipótesis emitidas. En la figura 4.9 se puede ver la evolución de la dureza y del modulo elástico con la profundidad de penetración para el acero estudiado.

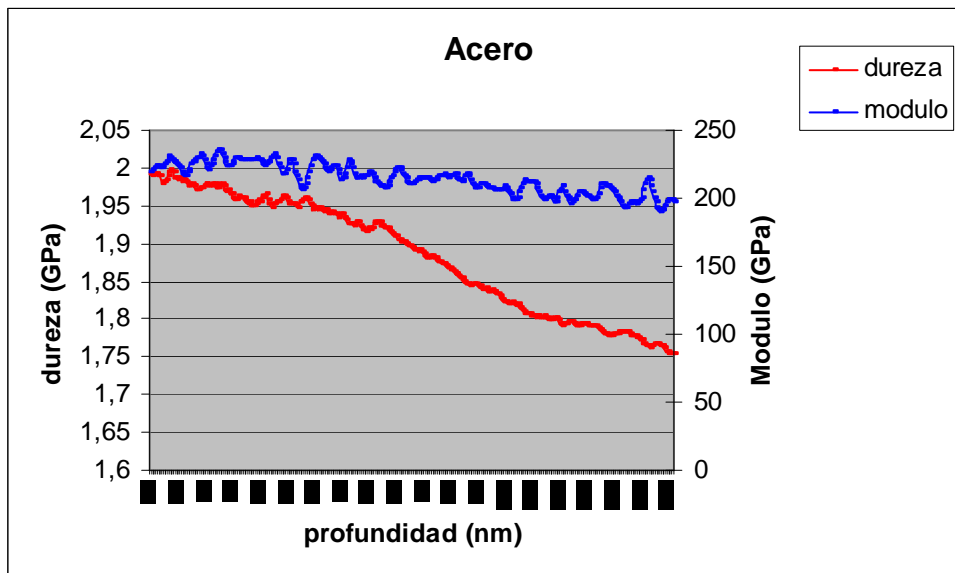


Figura 4.9: Evolución de la dureza y del modulo elástico del acero.

En el caso del acero se encuentra un efecto de tamaño característico. No se observa modificaciones significativas del modulo elástico. En la figura 4.10 se puede ver la evolución de la dureza y del modulo elástico del silicio con la profundidad de penetración.

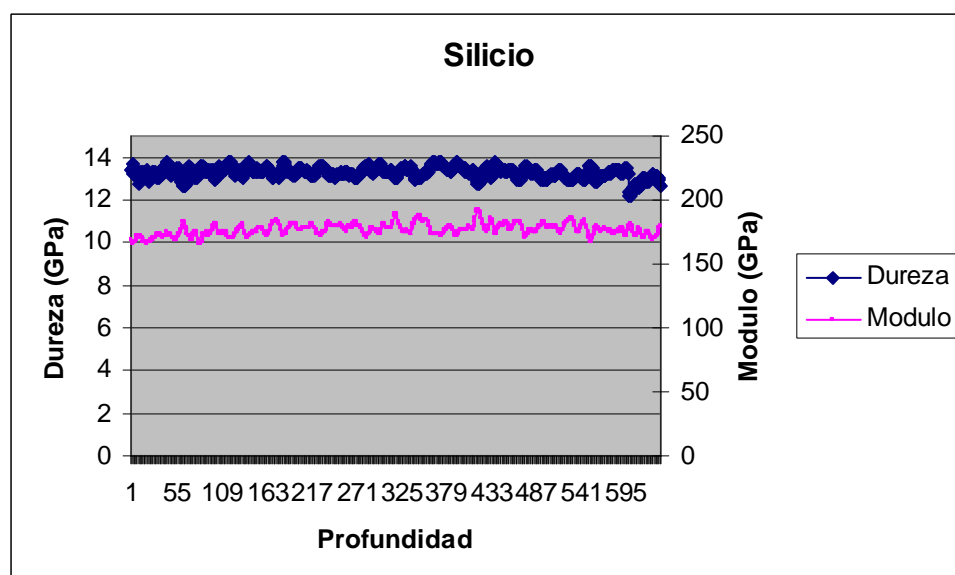


Figura 4.10: Evolución de la dureza y del modulo elástico del acero.



Se puede observar que el efecto de tamaño no ocurre en el caso del silicio. No se observa ni bajada del modulo elástico ni de la dureza con la aumentación de la profundidad de penetración.

En la figura 4.11 se puede ver la evolución de la dureza y del modulo elástico del silicio con la profundidad de penetración.

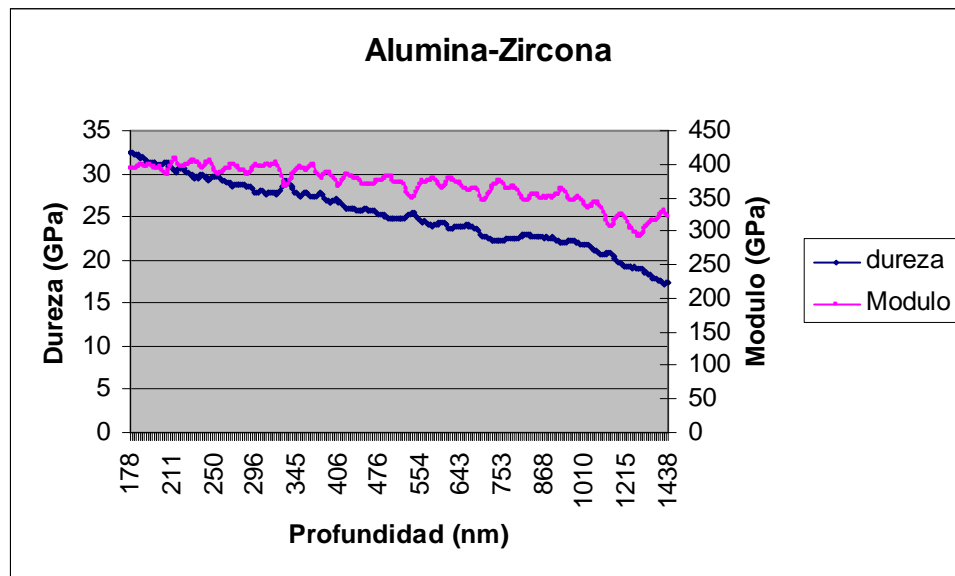


Figura 4.11: Evolución de la dureza y del modulo elástico de la Alúmina-Circona.

Este resultado apoya la teoría del microagrietamiento. Se observa una disminución del modulo elástico durante el ensayo. Esta disminución viene de una pérdida de rigidez de la muestra, que suele ser explicada por el mecanismo de apertura y de cierre de las microgrietas presentes en la cerámica policristalina.



3.4. Influencia de la microestructura:

En el caso del cobre, se ha podido revelar la microestructura mediante un pulido suave y largo. Se obtiene un perfil de indentación particular presentado en la figura 4.12.

Se han indentado los diferentes granos que fueron revelados por el pulido. Las indentaciones 1,2, y 3 se sitúan en un grano y las indentaciones 6, 7, 8, y 9 en otro. Las indentaciones 4 y 5 se sitúan en bordes de granos. Cada grano corresponde a una orientación cristalográfica. Así se intenta mostrar si hay una anisotropía del cobre (para hacer un estudio completo se tendría que indentar cada orientación posible).

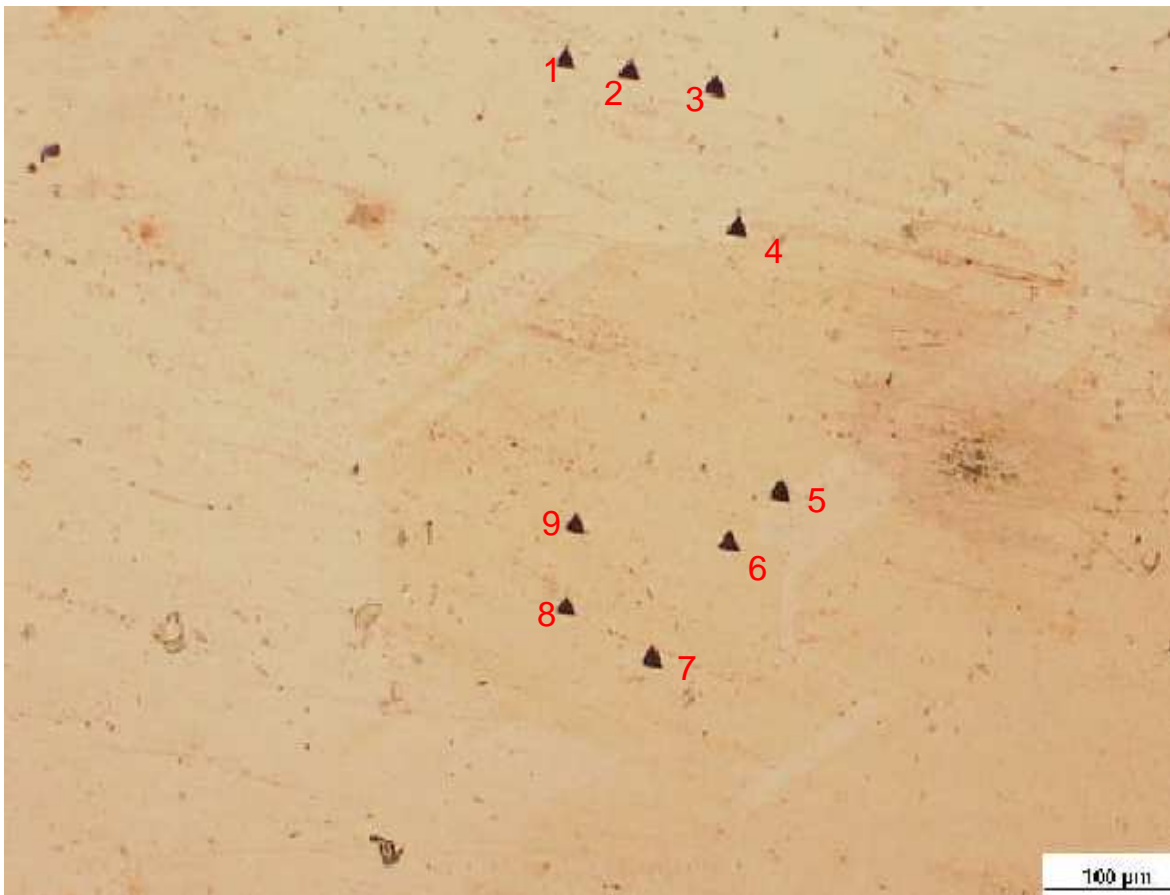


Figura 4.12: Perfil de indentaciones en cobre.



En el grafico 4.13 se puede ver la evolución de la dureza para cada indentación. Se ve que la dispersión de los resultados es mínima. Podemos concluir que no existe dependencia de la dureza con la microestructura, ya que resuelta igual indentar cualquier grano o en los bordes.

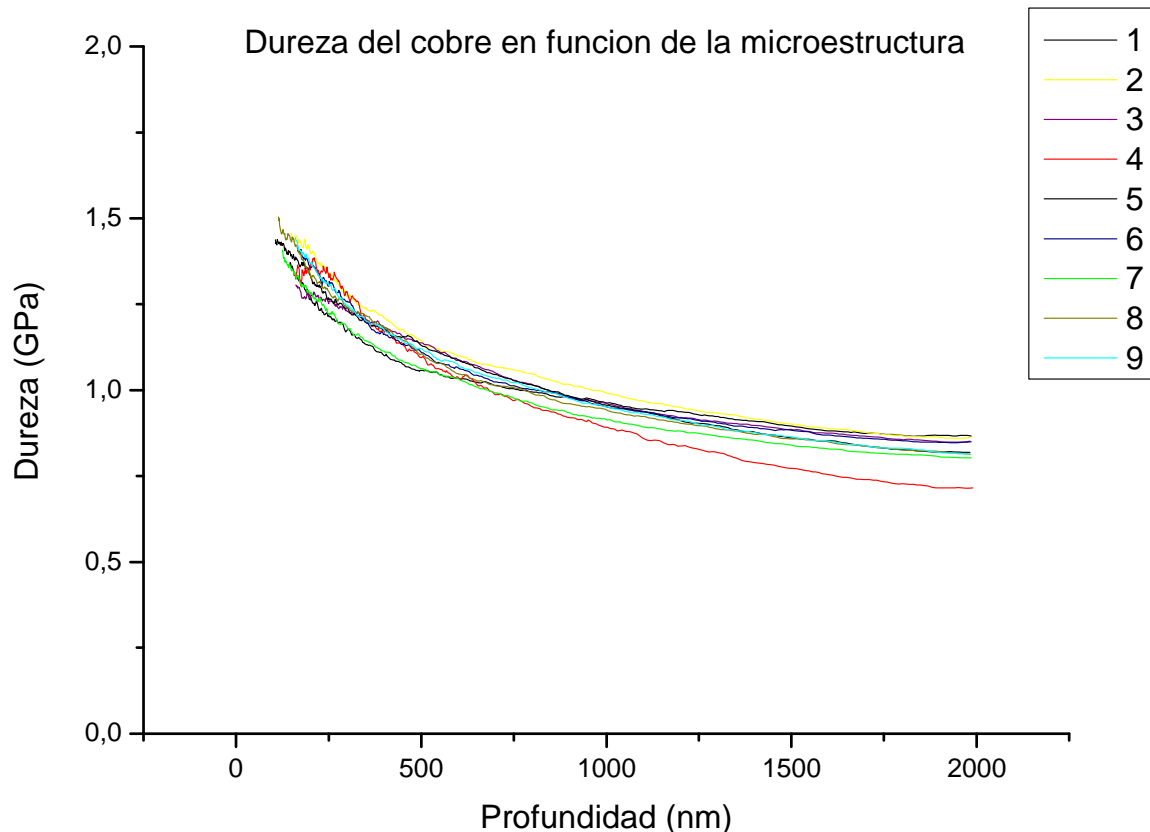


Figura 4.13: Evolución de la dureza del cobre en función de la microestructura (ver figura 4.12).

Si se considera que cada grano representa un monocristal y que entonces el material masivo es la suma de estos monocristales, este resultado puede parecer extraño. En la literatura se encuentran valores para diferentes orientaciones cristalográficas, y son diferentes entre ellas. Suele ser explicado por algunos mecanismos en las interfases entre granos responsables de la uniformización de la dureza en el policristal estudiado. Es importante notar que existe una infinidad de orientación posible y que sólo se han indentado dos granos diferentes. Sería interesante estudiar más orientaciones para poder concluir de manera definitiva sobre una anisotropía de la dureza en los policristales metálicos.



4.5 Observación de las huellas de indentación:

En la figura 4.14 se observa las huellas de indentación del cobre ensayado.

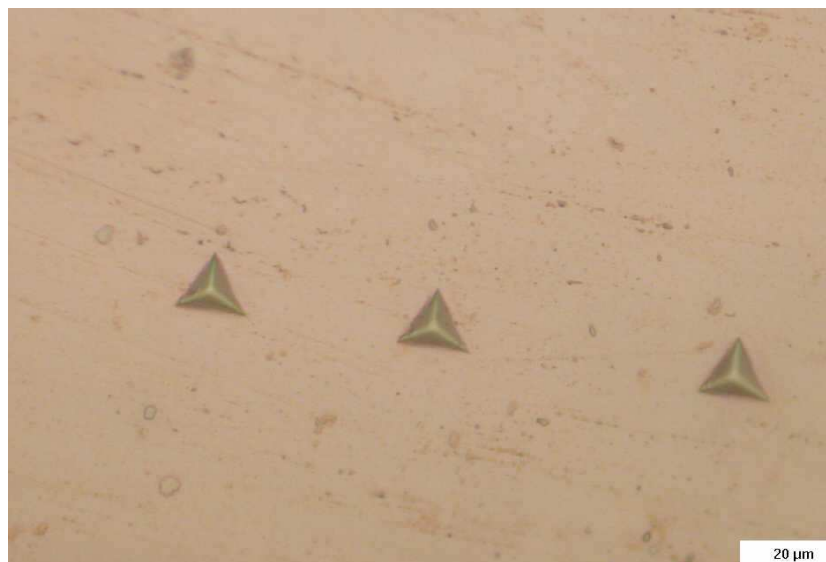


Figura 4.14: Huellas de indentación del cobre.

En la figura 4.15 se pueden ver las huellas de indentación en el Tántalo.



Figura 4.15: Huellas de indentación en el Tántalo.

Por culpa de la relajación elástica, la huella residual de indentación no tiene la misma forma que la del indentador utilizado para el ensayo. Resuelta una mala estimación



de las propiedades nano-mecánicas del material estudiado. Al comparar la forma de la huella residual con un triángulo perfecto se puede identificar el fenómeno de pile-up o sink-in descrito a continuación.

En las figura 4.16 y 4.17 se muestran una representación de estos dos fenómenos. Corresponden a una disminución o una aumentación del tamaño de la huella residual comparado con un triángulo perfecto.

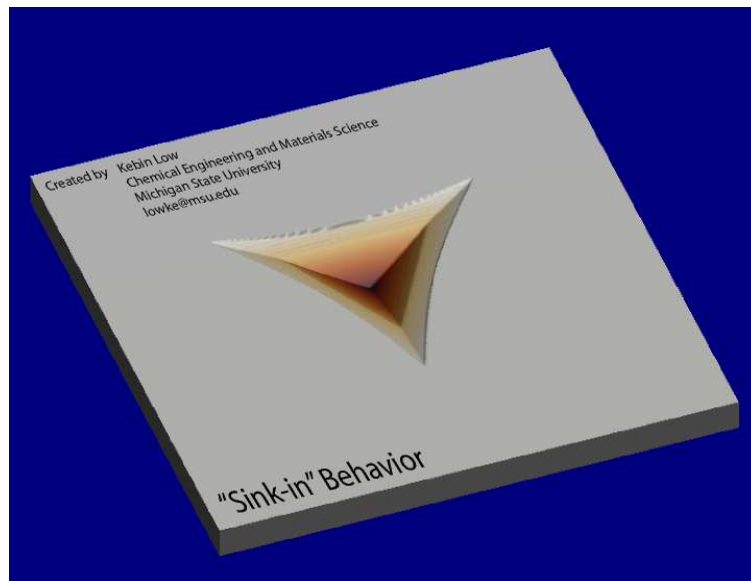


Figura 4.16: Efecto de sink-in.

El efecto de sink-in se observa en la figura 4.16 y en la figura 4.17 se observa el pile-up.

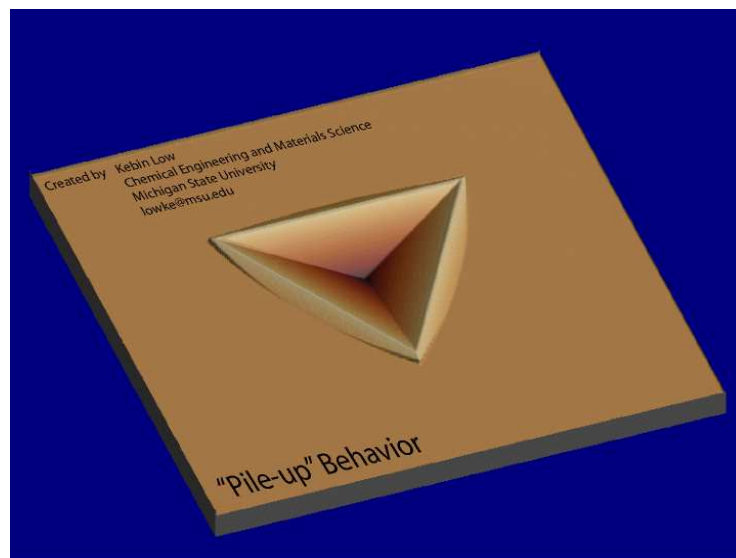


Figura 4.17: Efecto de pile-up.



En ambos casos el material sufre de apilamiento (pile-up). Estudios previos han mostrado que existe una relación entre este fenómeno de pile-up/sink-in y varias propiedades del material o parámetros de indentación.

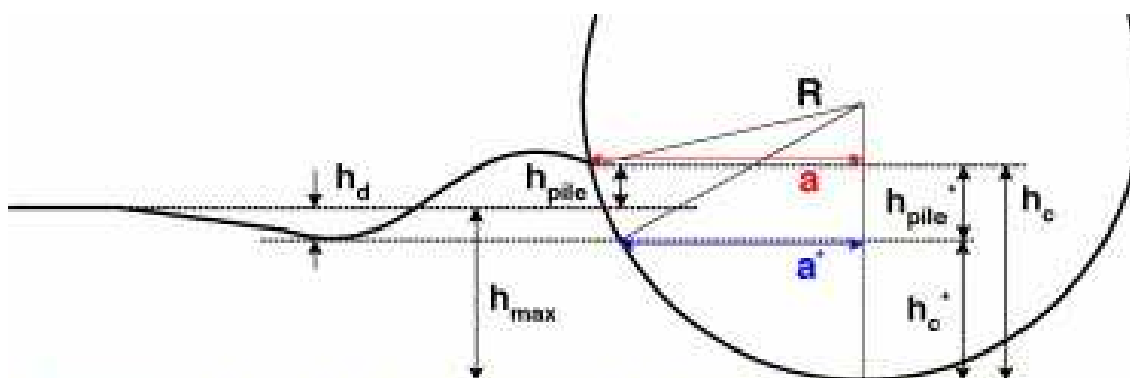


Figura 4.18: Morfología de indentación por un indentador esférico a carga máxima.



Conclusiones:

En este trabajo se ha podido observar el efecto de tamaño en varios materiales. Realizando una calibración sistemática del ensayo, se ha podido observar este fenómeno en monocristales metálicos y cerámicos, y en policristales metálicos. Se manifiesta por la bajada de la dureza con el aumento de la profundidad de penetración. De acuerdo con la teoría de Gao y Nix, el mecanismo responsable de esta variación de la dureza es la interacción entre las dislocaciones preexistentes en el material estudiado y las que se crean para soportar la deformación plástica de la muestra ensayada.

Por otra parte, se ha observado que la microestructura de un policristal de cobre puro no influencia las propiedades mecánicas, ya que resuelta igual indentar un grano o otro en el caso del cobre policristalino.

Sin embargo, se ha podido evidenciar que las hipótesis de Gao y Nix no se verifican en el caso de las cerámicas policristalinas. Al ensayar estos materiales, se observa también una bajada del módulo elástico, provocada por una disminución de la rigidez de la muestra. La microestructura particular de las cerámicas policristalinas parece indicar que la presencia de defectos estructurales (microgrietas) es responsable de la pérdida de rigidez durante la indentación.

El trabajo realizado abre muchas posibilidades de estudios futuros. Para apoyar la teoría del microagrietamiento sería útil observar la sección transversal de la muestra debajo de la indentación (por ejemplo mediante FIB). Finalmente, para asegurarse que la orientación cristalina no influencia las propiedades mecánicas de un policristal sería interesante estudiar los valores de dureza en función de diversas orientaciones cristalinas en mono y policristales.



Costes:

Es importante calcular el coste del trabajo realizado. Se tendrán en cuenta los costes asociados al uso de las maquinas de ensayo, al uso de consumibles, y al personal de departamento de fractura y fatiga:

Concepto	Coste unitario	Cantidad	Subtotal
Costes asociados al uso de las maquinas de ensayos			
Nanoindentador XP	10€/Indentación	126	1.260 €
Analizador de imágenes	10€/h	2	20 €
Pulidoras	15 €/h	240	3.600 €
Microscopía óptica	15€/h	10	150 €
SUBTOTAL			5030€
Costes asociados al consumo de material durante el proyecto			
Compra de las muestras	± 50 €/muestra	12	600 €
Paños de pulido	20€/pañó	8	160 €
Paños de pulido MD-Nap	170€/5 paños	3	102 €
Disco de corte	634€/disco	10%	63 €
SUBTOTAL			925€
Honorarios personal especializado (periodo: 6 meses)			
Ingeniero Junior	12€/h	350h	4.200 €
Ingeniero Senior	30€/h	90h	2.700 €
Técnicos de laboratorio	25€/h	5h	125 €
SUBTOTAL			7025€
TOTAL PROYECTO			12980€



Impacto medioambiental:

En este proyecto se pretende estudiar el efecto de tamaño en varios materiales, y caracterizar los mecanismos responsables de este fenómeno. Como cualquier proyecto de investigación, los experimentos deben tener impactos en el medioambiental.

La parte más importante de los experimentos representa el pulido de las muestras. Las tuberías de evacuación de los productos de pulido terminan en una máquina equipada con filtros. Estos permiten filtrar tanto las partículas de material que se quitan de la muestra por pulido como las taladrinas (aceite de corte). Al contrario, no existe ningún modo de tratamiento del agua para eliminar el lubricante, considerado un producto tóxico. De momento no se sabe el nivel de toxicidad de este producto en baja concentración. El agua, una vez filtrada se mezcla al consumo de agua de la ciudad.

La discusión sobre este tema es la presencia posible de lubricante de pulir en el agua del grifo. Más que todo, la pregunta sería: ¿Cuál es el impacto de este producto, mientras que sea en baja concentración, en la aparición de alergias y otros problemas de salud en los consumidores de la ciudad?

Desde el punto de vista de la industria, este proyecto puede también tener un impacto sobre el medioambiental. De hecho, al desarrollar los medios de control de calidad a escala nanométrica su puede producir capas o recubrimientos cada vez más finos, además de disminuir la cantidad de ensayos mecánicos convencionales necesaria. Eso permite reducir el empleo de materia prima, reducir a veces los costes de producción (en algunos casos, la tecnología de producción de de estas capas finas sale mas cara), mejorar la calidad del producto. En la industria se hacen producciones masivas, así que estos ahorros de material, de dinero y de tiempo tienen un impacto mayor en el medioambiental.



Agradecimientos:

En primer lugar quisiera agradecer a Yves Gaillard y Emilio Jiménez que me han permitido realizar este proyecto de investigación con ellos, así como por sus ayudas y sus amabilidades. También quisiera agradecerles por haberme enseñado muchas cosas, ayudándome en todo momento y por sus simpatías.

Este proyecto se ha realizado en el departamento de fractura y fatiga en el laboratorio de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica de la ETSEIB. Quiero agradecer al director del laboratorio, Marc Anglada por haberme acogido en el laboratorio.

Este proyecto tampoco habría sido igual sin la ayuda de muchísima gente que me ha dedicado su tiempo desinteresadamente dándome consejos y proponiendo ideas. Por eso quiero agradecer todo el departamento de ciencia e ingeniería de los materiales de la ETSEIB, especialmente el grupo de fractura y fatiga.



Bibliografía

- Ashby, M. F. (1970) The deformation of plastically non-homogeneous alloys. *Phil. Mag.* **21**, 399-424.
- Bolshakov, A., Oliver, W.C., Pharr, G.M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **254**.
- Brinell, J.A., **2nd** *Cong. Int. Méthodes d'Essai*, Paris, 1920.
- Bückle, H., *La Machine Outils Française*, 1965, **206**, 1614.
- De Guzman, M. S., Neubauer, G., Flinn, P. and Nix, W. D. (1993) The role of indentation depth on the measured hardness of materials. *Materials Research Symposium Proceedings* **308**, 613-618.
- Doerner, M. F., Nix, W. D., *J. Mater. Res.*, 1986, **1**, 601.
- Fleck, N. A. and Hutchinson, J. W. (1993) A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **41**, 1825-1857.
- Fleck, N. A. and Hutchinson, J. W. (1997) Strain Gradient Plasticity. *Advances in Applied Mechanics*, ed. J. W. Hutchinson and T. Y. Wu, **33**, 295-361. Academic Press, New York.
- Gao Huajian, W. D. Nix. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Volume **46**, Issue 3, March 1998, Pages 411-425.
- Huang, Y., Zhang, L., Guo, T. F. and Hwang, K.-C. (1997) Mixed mode near-tip fields for cracks in materials with strain-gradient effects. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **45**, 439-465.
- Kröner, E. (1963) On the physical reality of torque stress in continuum mechanics. In *Journal of International Engineering Science* **1**, 261-278.
- Loubet, J. L., Georges, J. M., Marchesini, O., Meille, G., *J. Lub. Techno.*, 1984, **106**, 43.
- Ma, Q. and Clarke, D. R. (1995) Size dependent hardness in silver single crystals. *Journal of Materials Research* **10**, 853-863.



McElhaney, K. W., Vlassak, J. J. And Nix, W. D. (1997). Determination of indenter tip geometry and indentation contact area of depth-sensing indentation experiments. *Journal of Materials research*.**13**

Nix, W. D., Huajian Gao Finite element analysis of cone indentation *International Journal of Solids and Structures*, Volume **27**, Issue 8, 1989, Pages 1047-1058
A. K. Bhattacharya and W. D. Nix.

Oliver, W.C., Pharr, G. M., *J. Mater. Res.*, 1992, **7**, 1564.

Pharr G. M., E. G. Herbert, W. C. Oliver, B. N. Lucas and J. L. Hay. On the measurement of stress–strain curves by spherical indentation. *Thin Solid Films*, **398-399**, November 2002, Pages 331-335

Pethica, J.B., Hutchings, R., Oliver, W.C., *Phil. Mag. A*, 1983, **48**, 593.

Segedin, C. M., *Mathematika*, 1957, **4**, 156.

Sneddon, I. N., *Int. J. Engng. Sci.*, 1965, **3**, 47.

Stelmashenko, N. A., Walls, M. G., Brown, L. M. and Milman, Y. V. (1993) STM study of microindentation on ordered mettalics single crystals. In *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, ed. M. Nastasi, D. M. Parkin and H Gleiter. NATO ASI Series **E 233**, 605-610.

Woirgard, J., Dargenton, J. C., *J. Mat. Res.*, 1997, **12-9**, 2455.

Woirgard, J., Tromas, C., Audurier, V., Girard, J.C., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, **522**, 65.

Xia, Z. C. and Hutchinson, J. W. (1996) Crack tip fields in strain gradient plasticity. *Journal of Mechanics and Physics of Solids* **44**, 1621-1648.

